

ДР ИНЖ. Г. ЗАКС

**ПРАКТИЧЕСКОЕ
МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ**



ОРГТИ-НКТ II - 1937

Dr.-Ing. G. SACHS

PRAKTISCHE METALLKUNDE

DRITTER TEIL

WÄRMEBEHANDLUNG

Mit einem Anhang: „Magnetische Eigenschaften“
Von Dr. A. Kussmann, Regierungsrat an
der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

1937
BERLIN

Д-р-инж. Г. ЗАКС

ПРАКТИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

С приложением статьи д-ра А. КУССМАНА

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Перевод под редакцией С. С. Строева

ОПТИ НЕКТИ СССР

ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
МОСКВА 1937 ЛЕНИНГРАД

АННОТАЦИЯ

В третьей части «Практического металлостроения» автор описывает внутренние превращения в металлах и сплавах, являющиеся основой термической обработки сплавов, и рассматривает все основные типы термической обработки сталей и безуглеродистых сплавов железа.

Книга может служить учебным пособием для вузов и вузов и будет, кроме того, широко использоваться в лабораториях заводов и исследовательских институтов, работающих в области металлостроения и термической обработки сплавов.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
Введение	8

А. Общие законы фазовых превращений

Значение диаграммы состояния для термической обработки	9
1. Фазовые превращения и промежуточные состояния	9
2. Фазовые превращения в сплавах	11
3. Влияние малых количеств примесей на фазовые превращения	13
4. Термически обрабатываемые квазибинарные сплавы	15
5. Фазовые превращения в многокомпонентных сплавах	17
6. Задержка фазовых превращений	18
7. Случай неизменяемости механических свойств при термической обработке	20
Фазовые превращения и изменения структуры	21
8. Различия и сходства при фазовых превращениях	21
9. Изменение решетки и движение атомов	23
10. Рост кристаллов	26
11. Мартенситная структура	28
12. Свойства мартенситных состояний	30
13. Взаимозависимость строения кристаллических решеток, участвующих в процессах превращения /	32
Процессы выделения	42
14. Свойства твердых растворов	42
15. Задержанное фазовое превращение и стабильное состояние	44
16. Определение границ растворимости	48
17. Процесс выделения	53
18. Процессы, происходящие в твердом растворе перед выделением	56
19. Интеркристаллитная коррозия	60
20. Упрочнение и химический состав	63
21. Упрочнение и термическая обработка	65
22. Упрочнение и холодная деформация	69
Процессы превращения	72
23. Превращение чистых металлов	72
24. Упорядочение атомов в твердых растворах	78
25. Упорядочение атомов без изменения решетки	84
26. Упорядочение атомов с одновременным изменением решетки	89
27. Нормальные превращения в сплавах	92
28. Превращения в железных сплавах	94
29. Эвтектоидный распад углеродистой стали	97
30. Эвтектоидный распад β -фаз в медных сплавах	103
31. Эвтектоидный распад в алюминийцинковых сплавах	106

Б. Термически обрабатываемые сплавы

Легкие металлы	108
32. Значение термической обработки для легких металлов	108
33. Влияние кремния и железа на чистый алюминий	109
34. Алюминиевые сплавы для электропроводов	112
35. Улучшаемые алюминиевые сплавы	114
36. Сплавы алюминия с силицидом магния	115
37. Термически обрабатываемые сплавы алюминия с медью	116

38. Дуралюмин	118
39. Прочие улучшаемые алюминевые сплавы	120
40. Обработка улучшаемых алюминевых сплавов	122
41. Методы термической обработки (улучшения)	124
42. Коррозия улучшаемых алюминевых сплавов	130
43. Алюминиевомагнелиевые сплавы	135
44. Магнелиевые сплавы	138
Медные сплавы	139
45. Бериллиевая бронза	139
46. Прочие улучшаемые бинарные сплавы на медной основе	141
47. Улучшаемые многокомпонентные сплавы на медной основе	143
48. Латунн	147
49. Оловянная и алюминевая бронза	151
Благородные металлы	153
50. Серебряные сплавы	153
51. Сплавы золота с медью	157
52. Белое золото	161
53. Платиновые и палладиевые сплавы	163
Никелевые и кобальтовые сплавы	165
54. Улучшаемые сплавы	165
55. Кобальтовые сплавы	167
56. Хромоникелевые сплавы	169
Железо и сталь	171
57. Старение технического железа	171
58. Превращения в двойных железных системах	175
59. Превращения в тройных железных системах	177
60. Углеродистые стали	180
61. Никелевые стали	183
62. Нержавеющая сталь	188
63. Термически обрабатываемые железные сплавы	192
Низкоплавкие сплавы	194
64. Свинцовые и оловянные сплавы	194
65. Цинковые сплавы	198

Добавление: В. Магнитные свойства

Д-р А. Кусман, Берлин

66. Основные понятия магнетизма	200
67. Диамагнетизм и парамагнетизм	202
68. Теория ферромагнетизма	203
69. Насыщение и строение	204
70. Гистерезис и строение	206
71. Мягкие магнитные материалы	208
72. Железоникелевые сплавы с высокой проницаемостью	209
73. Сплавы с особыми свойствами	212
74. Мартенситные стали для постоянных магнитов	213
75. Магнитные стали с дисперсионным выделением	214
76. Гейслеровы сплавы	215

ПРЕДИСЛОВИЕ

Третья и последняя часть моего сочинения «Практическое металловедение» затрагивает вопрос об улучшаемых сплавах.

Свойства таких технических металлов и сплавов, включая сюда и железо, в которых фазовые превращения происходят в твердом состоянии, с возможной полнотой обсуждаются во 2-й главе.

В первой главе излагаются общие закономерности фазовых превращений и связанные с этим изменения свойств. Для наиболее полного понимания этих последних необходимо было привлечь все новейшие данные кристаллофизических исследований, особенно же полученные с помощью рентгенографического анализа. Однако мы сделали попытку так осветить все эти взаимоотношения, чтобы для понимания их не были обязательны специальные познания в этой области. Напротив, совершенно необходимо знакомство с общим металловедением, в основных чертах.

В приложении д-р А. Куссман очень подробно остановился на магнитных свойствах металлов и сплавов.

Включение этой главы в данную часть практического металловедения объясняется тем, что с давних пор закалка сталей, а в последнее время и процессы выделения и превращения играют большую роль в учении о магнетизме и его практических приложениях.

Форма отдельной статьи избрана потому, что магнитные свойства являются решающими для применения соответствующих сплавов, и потому, что знакомство с ними далеко не так распространено, как с другими свойствами металлов.

Я глубоко благодарен д-ру инж. Гёлеру, уполномоченному по патентам Гейне, и д-ру Шойеру за чтение корректур 3-ей части, а также фрейлейн Шульц за изготовление нескольких фотоснимков и микрофотографий. За предоставление мне оригиналов рисунков я должен принести свою благодарность д-ру инж. Г. Манну, Берлин-Адлерсгоф и д-ру инж. Ф. Дёрге, Дюрен.

Закачивая свою работу, я хотел бы указать на ту службу, которую мне сослужил в ознакомлении со специальной литературой. «Journal of the Institute of Metals» с его обширным разделом рефератов.

Г. Закс

Франкфурт/М.
Январь 1935 г.

ВВЕДЕНИЕ

Термическая обработка в узком смысле слова состоит в том, что материал подвергается изменениям температуры, которые вызывают в нем фазовые и структурные изменения, допускающие многократные повторения. Параллельно с этими изменениями происходят и сильные изменения свойств, которые могут быть устранены также путем одной только вариации температуры.

Термическая обработка представляет сравнительно простой технологический процесс, который с давних пор изучен на стали, тем не менее мы очень поздно научились применять этот процесс с действительной и всесторонней пользой. Только изобретение дуралюмина дало толчок последовательному изучению фазовых превращений, которые были обнаружены в чрезвычайно большом количестве сплавов. Исследования, производившиеся в этой области, обеспечили огромные успехи металлургической техники последних десятилетий, и успехи эти, повидимому, не исчерпаны. С каждым годом наука открывает все новые сплавы, свойства которых могут быть улучшены путем определенной термической обработки. Из достижений последних лет укажем на некоторые сплавы, часть которых получила быстрое и широкое распространение: алюминиевые сплавы гидрумин (сплавы RR) и силумин-гамма (в литом виде), обогащаемые магниевые сплавы, медные сплавы с никелем и оловом и с никелем и алюминием (куниаль), хромоникелевые сплавы с присадками титана, упрочняемые магнитные сплавы и т. д.

В этой области металловедения, как ни в какой другой, практические и теоретические исследования шли вперед всегда параллельно. На производстве опробовались многие системы сплавов, и как только какие-нибудь их положительные особенности обращали на себя внимание, во многих случаях для дальнейшего их усовершенствования удавалось находить целесообразные методы термической обработки.

Из этого следует, что всем интересующимся термически обрабатываемыми сплавами будет полезно широкое знакомство с целым рядом относящихся сюда явлений. Это касается как особенностей каждого отдельного сплава, так равным образом и принципиальной зависимости структуры и свойств от состава сплава и условий его производства. Поэтому в нашем изложении мы стремились дать по возможности полное освещение всех надежных данных в области термической обработки сплавов, причем в таком объеме, в каком они кажутся нам полезными для практической работы с этими сплавами.

А. ОБЩИЕ ЗАКОНЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

ЗНАЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЙ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

1. Фазовые превращения и промежуточные состояния

Чистые металлы и в еще большей степени сплавы подвержены значительным и разнообразным изменениям в твердом состоянии, весьма сильно влияющим на их свойства.

Диаграммы состояний сплавов, на которых мы основываемся при решении всех вопросов, касающихся структуры и свойств этих сплавов, сами по себе сообщают нам лишь сведения о состояниях равновесия при каждой данной температуре. При высоких температурах равновесные состояния устанавливаются сравнительно быстро, по крайней мере в материале, претерпевшем глубокую деформацию давлением (прокатываемый материал), который и будет нас главным образом интересовать в дальнейшем. При более низких температурах большинство изменений в твердом состоянии частично или полностью задерживается, что часто ведет к своеобразным явлениям, до сих пор не поддающимся исчерпывающему объяснению.

Возникающие при этом изменения свойств играют для металлургии большую роль в двойном отношении: во-первых, при помощи сравнительно быстрого охлаждения часто оказывается возможным фиксировать такие состояния, которые сами по себе устойчивы только при высокой температуре. Наиболее общепринятым и эффективно действующим средством для этого является закалка при охлаждении в холодной воде. В некоторых сплавах фазовые превращения протекают настолько вяло, что они могут не наступить уже при обыкновенном охлаждении на воздухе. Наиболее типичные примеры полной задержки фазовых превращений могут представить нержавеющие хромоникелевые стали и 18-каратные сплавы золота и меди. Первые обладают особенно хорошими химическими и механическими свойствами, а вторые хорошо поддаются обработке только в этом состоянии.

Однако более часты случаи, когда состояние, устойчивое при высокой температуре, сохраняется лишь частично, или когда налицо имеется состояние, повидимому, устойчивое при низкой температуре, но наделенное совершенно другими свойствами, чем те, которых от него следовало бы ожидать.

В одних случаях эти явления носят характер вредной аномалии, вызываемой тем, что фазовое превращение, несмотря на самое резкое

охлаждение, не может быть задержано полностью, или тем, что превращение, полностью задержанное вначале, с течением времени все же постепенно происходит. Примером этого может служить выделение карбидов в нержавеющих сталях.

В других случаях эти явления более или менее преднамеренно используются для улучшения материала, приобретающего при этом такие свойства, которые недостижимы иными путями. Такое улучшение (Vergütung), возможное для очень большого числа сплавов, приобретает все большее практическое значение.

Для большей наглядности мы еще раз перечислим три основных случая, в которых превращения в твердом состоянии имеют большое значение для металлургической техники:

1. Использование при комнатной температуре благоприятных свойств состояний, устойчивых при высоких температурах.
2. Появление вредных аномалий в результате неполных фазовых превращений, течение которых не поддается регулированию.
3. Улучшение сплавов путем получения особо благоприятных свойств в результате преднамеренного регулирования процесса фазовых превращений и достижения соответствующих промежуточных состояний.

Строение и свойства материала с полностью задержанным фазовым превращением можно предвидеть, исходя из диаграммы состояний. При этом с точки зрения старой термодинамики состояние сплава прежде всего характеризуется его составом и количеством имеющихся в нем фаз. По диаграмме состояний мы узнаем, какое состояние является устойчивым (стабильным) при определенной температуре. Если мы выдержим сплав при этой температуре до тех пор, пока не будем уверены, что он приобрел соответствующее состояние, и после этого охладим его достаточно быстро, то мы, возможно, заставим сплав сохранить это состояние.

Мы сможем в некоторой мере предсказать и свойства этого состояния, так как оно точно такое, как если бы на диаграмме состояний не было указано никаких фазовых превращений. Если, например, известны сплавы, очень близкие к изучаемому, то свойства этого последнего могут быть предсказаны путем экстраполяции. Так, беря за основу никель, кристаллизующийся с образованием кубической гранецентрированной решетки, можно точно проследить изменения, вызываемые присадками железа и хрома вплоть до сплавов с составом, близким к нержавеющей стали. При экстраполяции для данного состава мы получаем как раз те свойства, которые фактически имеет настоящая нержавеющая сталь, получаемая лишь путем фиксации твердого раствора при закалке.

Во многих других сплавах фазовые превращения, как упомянуто выше, не могут быть полностью задержаны. Достигается задержка превращения или нет и каков характер состояния, достигнутого в последнем случае, об этом диаграмма состояний не дает нам представления. Наиболее простое предположение, что мы имеем здесь наличие обоих состояний с соответствующими свойствами, как нам теперь известно, оправдывается лишь в немногих, большей частью технически неинтересных случаях. С другой стороны, для дальнейшей обработки давлением часто выгодно по возможности приблизиться путем длительного отжига к этому состоянию, так как в других случаях имеющиеся аномалии ухудшают способность к обработке.

Строение и свойства, которые получаются путем преднамеренной дополнительной обработки материала, характеризуемого полной задержкой фазовых превращений, также никоим образом нельзя вывести из диаграммы состояний. Таким образом во многих случаях данные о фазах, их количестве, величине и расположении недостаточны для характеристики сплава.

Большое практическое значение фазовых превращений основывается как раз на том, что при этом возникают свойства, значительно отличающиеся от свойств обычных фаз диаграммы состояний. В настоящее время объясняют это тем, что большинство фазовых превращений ведет к образованию особых промежуточных состояний, которые являются носителями этих особенных свойств¹.

Фазы и пространственные решетки, свойственные этим промежуточным состояниям, пока не поддаются подробному описанию и характеристике; повидимому, для одного и того же сплава в зависимости от его обработки они могут быть весьма различными.

Характерным признаком всех промежуточных состояний является, следовательно, то обстоятельство, что их свойства не могут быть выведены из свойств составных частей сплава и равновесных состояний, соответствующих диаграмме. Наоборот, все они без исключения отличаются какими-нибудь особыми механическими, химическими и физическими свойствами. Эти последние можно, правда, свести в относительно простую систему. Сами промежуточные состояния гораздо многочисленнее и разнообразнее, чем полагали раньше, основываясь на диаграммах состояний и известных кристаллических структурах сплавов. Только благодаря тому что в последние годы очень точно исследована значительная часть практически интересных сплавов, в настоящее время можно внести известный порядок в эту область металловедения. Понять свойства сплавов, вызванные фазовыми превращениями, и в полной мере использовать их можно лишь на основе знакомства с общими закономерностями этих процессов.

2. Фазовые превращения в сплавах

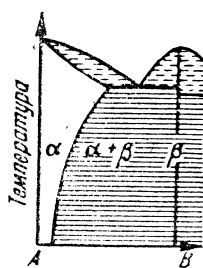
Мы знаем большое количество изменений в твердом состоянии, выходящих на первый взгляд очень различными. Между переводом стали в закаленное (gehärtet) состояние и улучшением дуралюмина нет ни особого сходства ни в особенностях состояния, ни в достигаемых свойствах. Однако исследования, вызванные к жизни открытием процесса улучшения дуралюмина и выяснением его причины, обнаружили большое количество сплавов, которые как в отношении диаграммы состояний, так и в отношении изменения свойств (при термической обработке) смогут составить почти непрерывную шкалу.

Что касается диаграмм состояний, то обычно мы различаем по ним три основных случая фазовых превращений: 1) процессы выделения (Ausscheidungsvorgänge); 2) процессы превращения, включающие как предельный случай превращения чистых металлов (на которых мы пока не будем подробно останавливаться), и 3) процессы эвтектоидного распада.

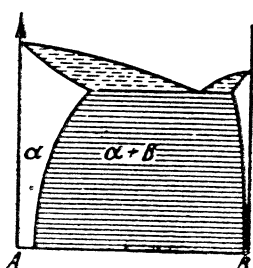
¹ Sachs G., Erg. techn. Röntgenkde, Bd. 2, S. 251—261, 1931; Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Inst. Met. Div., p. 39—50, 1931; Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 241—248, 1932. — Dehlinger U., Erg. Exakt. Naturwis., Bd. 10, S. 325—386, 1931. — Wirtsch., Bd. 12, S. 207—210, 1933.

Хотя это деление, как признано в настоящее время, не играет уже больше решающей роли в отношении изменения свойств, связанного с изменением состояния, при систематическом изложении оно все же сохраняет для нас руководящее значение.

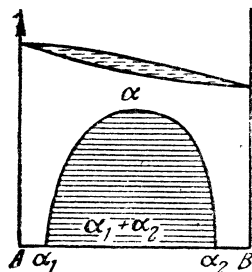
Собственно процессы выделения представляются на диаграмме состояний в одной из форм, изображенных на фиг. 1—3. Наиболее



Фиг. 1. Выделение промежуточной фазы.



Фиг. 2. Выделение одной пограничной фазы из другой.

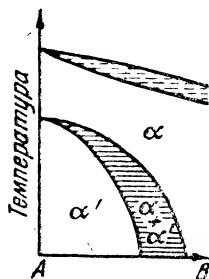


Фиг. 3. Распад непрерывного ряда твердых растворов на два с ограниченной растворимостью.

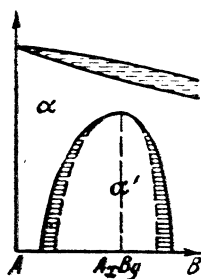
Фиг. 1—3. Основные случаи процессов выделения.

частым случаем является выделение промежуточной фазы или β -соединения из α -твердого раствора, граничащего с чистым веществом A¹ (фиг. 1).

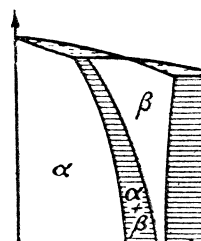
Реже случается, чтобы выделения состояли из другого чистого вещества B или граничащего с ним твердого раствора (фиг. 2). Это



Фиг. 4. Превращение чистого вещества с примыкающими твердыми растворами.



Фиг. 5. Превращение твердого раствора стехиометрического состава.



Фиг. 6. Превращение двух различных фаз одной в другую.

Фиг. 4—6. Основные случаи превращений.

имеет место в медносеребряных, а также некоторых низкоплавких сплавах. Такая диаграмма состояний находится в очень тесной связи с выделением или распадом непрерывного ряда α -твердых растворов на два насыщенных α_1 - и α_2 -твердых раствора (фиг. 3).

До сих пор известны две системы этого рода: золото — никель и золото — платина.

¹ Греческие буквы в металловедении употребляются с различными значениями. Единство в этом отношении в настоящее время едва ли достижимо.

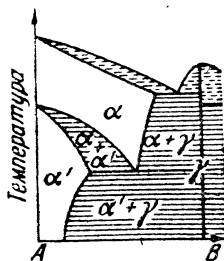
Из процессов превращения наипростейшим является переход α -твердого раствора в α_1 -твердый раствор (фиг. 4). Этот процесс включает как частный случай и превращение чистого вещества. Ряд важных железных сплавов, в особенности никелевые стали, обнаруживает подобное фазовое превращение ($\gamma \rightarrow \alpha$)¹. Превращение может протекать также α -твердый раствор среднего состава, например $\alpha_1 = \text{A}_3\text{B}_1$. Насколько мы пока можем об этом судить, такое превращение, встречающееся особенно часто у многих сплавов благородных металлов, всегда протекает так (фиг. 5), что в результате возникает новая α_1 -фаза, с широкой областью существования, которая отделена от α -твердого раствора, видимому, узкими полосами гетерогенного состояния. Однако область таких превращений до сих пор совершенно неясна. В качестве явления, обратного описанному, можно рассматривать превращение промежуточной β -фазы (фиг. 6) в α -твердый раствор — случай, имеющийся при β -латуни.

Если мы представим далее, что β -область, как это показано на фиг. 8, оканчивается при определенной температуре, то мы будем иметь эвтектоидный распад, который особенно подробно исследован на медных сплавах. Но и α -твердый раствор может распадаться с образованием эвтектоида (фиг. 7), что и случается с углеродистой сталью. В эвтектоидном распаде в стали всегда принимает участие еще третья фаза (γ).

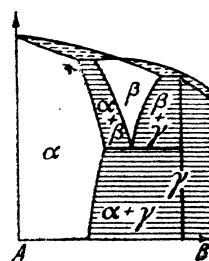
В этой системе мы видим переход от превращения при малых концентрациях к эвтектоидному распаду при более высоких. Кроме того, при всех процессах превращения встречаются составы, при которых происходит лишь процесс выделения. Мы можем, таким образом, тщательно изучая различные системы на фиг. 1—8, обнаружить у них родственные черты.

3. Влияние малых количеств примесей на фазовые превращения

В большинстве технических сплавов кроме основного металла и одной и более составных частей, определяющих фазовые превращения, имеются еще малые примеси, присутствующие частью как неизбежные загрязнения, частью как примеси, намеренно введенные с целью улучшения каких-нибудь свойств. Как правило, нужно считаться с тем, что такие примеси в известной мере влияют на фазовые превращения, несмотря на то, что подобное их влияние обычно не предусматривается и трудно поддается учету. Очень редко примеси, например свинец в латуни, внедряются в основную массу, не взаимодействуя с остальными составными частями и позволяя а priori утверждать, что



Фиг. 7. Эвтектоидный распад с превращением чистого вещества.



Фиг. 8. Эвтектоидный распад промежуточной фазы.

Фиг. 7 и 8. Основные случаи эвтектоидного распада.

¹ См. примечание на стр. 12

они не будут оказывать значительного влияния на сплав. Подобно сказанному сравнительно ясно также действие примесей, которые повышают твердость и прочность, не изменяя сколько-нибудь значительно прочих свойств. Это, как правило, те вещества, которые входят в основной твердый раствор и повышают его твердость.

Лишь немногим отличается от этого случая упрочнение сплавов прочими примесями, которые хотя и вызывают особые процессы выделения, однако по своему размеру эти процессы едва ли могут иметь серьезное значение. Так, в случае марганца, известного своим действием на повышение твердости и прочности улучшаемых алюминиевых сплавов (ср. разд. 38), до сих пор неясно, проявляется ли это действие уже при образовании твердого раствора марганца, или только в процессе выделения при старении. Впрочем, такая дифференциация не имеет практического значения в том случае, когда действие примеси само по себе незначительно.

В большинстве случаев, однако, примеси влияют в той или иной форме на фазовые превращения и притом настолько значительно, что это становится уже практически важным. К сожалению, ряд таких примеров точно изучен лишь в последнее время, так что пока невозможно дать ясного и полного обзора всех имеющихся здесь взаимоотношений. Мы должны поэтому ограничиться перечислением лишь некоторых твердо установленных фактов.

В нержавеющей стали неизбежно присутствующий углерод вызывает весьма нежелательное фазовое превращение, а именно выделение мелкообразованных карбидов, в том случае, если термическая обработка производилась недостаточно точно или если материал был повторно нагрет (ср. разд. 62). Карбиды вызывают весьма опасную межкристаллитную коррозию нержавеющей стали; при помощи присадок титана, циркона или гафния углерод настолько связывается в прочные карбиды, что больше не оказывает вредного действия.

Принципиально сходный случай мы имеем и при мягкой углеродистой стали. Здесь имеют место своеобразные явления хрупкости: старение (Alterung) и синеломкость (Blaubruchigkeit), которые могут стать весьма опасными, особенно для котельного железа (ср. разд. 57).

В последнее время их объясняют процессами выделения, происходящими особенно из-за наличия в стали кислорода. При раскислении стали преимущественно алюминием явления старения (Alterungserscheinungen) сильно ослабевают.

В дуралюмине железо, всегда имеющееся в исходном алюминии, задерживает процесс выделения (ср. разд. 38). Оно оказывает, следовательно, действие (в данном случае неблагоприятное), аналогичное действию намеренно введенных в сталь примесей и основывающееся быть может на связывании кремния. Для получения высококачественного дуралюмина необходимой предпосылкой является поэтому применение в качестве исходного материала сравнительно чистого алюминия (более 99.5%).

Сплавы, содержащие промежуточную фазу алюминия и цинка, неустойчивы (unbeständig), причем это относится как к алюминиевому литью с высоким содержанием цинка (ср. разд. 39), так и к цинковому шприц-литью с алюминием (ср. разд. 31). При помощи небольших присадок магния можно в значительной мере задержать старение (Altern) этих сплавов. Кадмий и свинец, напротив, действуют в этом отношении стимулирующе, поэтому в настоящее время для цинкового шприц-

лится употребляют преимущественно цинк, по возможности свободный от кадмия и свинца.

Золотоплатиновые, а также и золотопалладиевые сплавы улучшаются лишь при сравнительно высоком содержании платины и палладия (ср. разд. 52), однако с помощью небольших присадок цинка или железа может быть вызвано усиленное улучшение уже при сравнительно малом содержании платины и палладия. Объяснение этих поразительных явлений до сих пор не может быть дано, так как эти примеси сами по себе не ведут к фазовым превращениям.

4. Термически обрабатываемые квазибинарные сплавы

Имеется ряд случаев, когда только третий компонент, имеющий сам по себе второстепенный интерес, ведет к практически существенным фазовым превращениям. При этом уже очень небольшие количества этого компонента могут оказывать сильное влияние.

Такой примесью для медных сплавов с содержанием никеля, а также кобальта, хрома и, может быть, железа является кремний в количестве 0,25—1% (ср. разд. 47). Бинарные сплавы совсем не улучшаются или улучшаются в слабой степени, однако в результате присадки кремния возникают фазы типа Ni_2Si , которые ведут к сильному упрочнению сплава (Aushärtung). Это последнее наступает в одинаково сильной степени и при значительном избытке никеля.

В алюминиевых сплавах имеется несколько фаз, которые принимают участие в процессах улучшения. Важнейшей из них является Mg_2Si ; наличие ее имеет решающее значение для улучшения ряда алюминиевых сплавов (ср. разд. 34 и след.). Напротив, практическое значение сплавов с $MgZn_2$ и $LiZn_2$, присутствующих в качестве составляющих упрочнителей, невелико.

Свойства таких тройных сплавов определяются главным образом свойствами комбинаций $Cu-Ni_2Si$ или соответственно $Al-Mg_2Si$. Так как точное исследование тройных систем очень сложно, то для многих целей является достаточным знать свойства соответствующих частей тройных систем, причем оказывается, что они в основном подобны бинарным системам. В то время как в случае обычной тройной системы происходят очень сложные фазовые превращения и образующиеся при процессах выделения фазы не могут быть заранее предусмотрены¹, в таких квазибинарных сплавах мы имеем дело только с выделением одного соединения. Данная фаза (например Ni_2Si) относится к основному веществу (например Cu) во всех отношениях, как любой чистый металл.

Еще более напрашивается сравнение с бинарной системой такой системы, как $Al-CuAl_2$, охватывающей медноалюминиевые сплавы с содержанием меди от 0 до 67 атомных или примерно до 54 весовых процентов.

При ближайшем рассмотрении квазибинарная тройная система соответствует настоящей двойной системе еще и потому, что в ней могут возникать непрерывные ряды твердых растворов, если оба компонента имеют одинаковое строение решетки. Такой своеобразный случай был

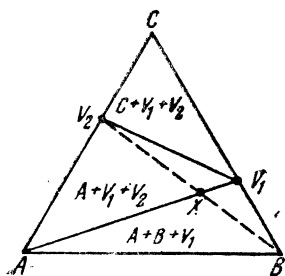
¹ Cp. Scheil E., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 297—302, 1930. — Mehl R. F. Barrett Ch. S. a. Rhines F. N., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 203—233, 1932.

обнаружен у сплавов, состоящих из железа и фаз NiAl или CoAl ¹, однако при этом дело обстоит особенно сложно потому, что хотя между компонентами, например Fe и NiAl , и имеются непрерывные области твердых растворов, но они обладают лишь известной шириной и охватывают не все квазибинарные сплавы, а частично захватывают и другие составы (т. е. содержат больше никеля или алюминия, чем это соответствует составу NiAl).

Существуют также квазибинарные системы из различных соединений, среди которых также имеют место непрерывные ряды твердых растворов, однако для термической обработки сплавов их изучение имеет подчиненное значение.

Заклучение о том, содержит ли тройная система квазибинарную или нет, не может быть предварительно выведено из знакомства с бинарной системой. Если компонент квазибинарной системы является тройным соединением, то его состав может быть найден лишь из подробного рассмотрения соответствующей части диаграммы состояний тройной системы. Точное составление диаграмм состояния тройной системы очень затруднительно и требует особых теоретических построений².

Наоборот, сравнительно простой случай мы имеем тогда, когда в тройной системе встречаются несколько бинарных соединений. При двух таких соединениях V_1 и V_2 в тройной системе по фиг. 9 кроме квазибинарной системы $V_1—V_2$ из обоих соединений может иметься



Фиг. 9. К применению метода Гюртлера.

еще только одна квазибинарная система — или $A—V_1$, или $B—V_2$. О том, какой из обоих разрезов имеется в действительности, можно с успехом определить по способу Гюртлера (Klärkreuzverfahren), используя для этого один единственный сплав³. Этот сплав находится в точке пересечения x обоих возможных квазибинарных систем $B—V_2$ и $A—V_1$. Если известен вид фаз V_1 и V_2 по микроструктуре шлифа, что в данном случае достижимо путем исследования некоторых других сплавов на разрезах $B—V_2$ и $A—V_1$, то возможно определить в микроструктуре сплава x -фазы V_1 или V_2 . В шлифе практически может встретиться лишь одна из обеих фаз, например V_1 . Соответственно с этим может считаться доказанным наличие только квазибинарной системы $A—V_1$. Если дело идет не о настоящих квазибинарных системах, при которых соединения V_1 и V_2 устойчивы вплоть до плавления, то описанный метод Гюртлера не всегда дает ясное решение и тогда нужно подробно исследовать всю систему обычными методами⁴.

О поведении сплавов, сильно отклоняющихся от квазибинарного состава, можно в общем сказать лишь очень немного. В то время как, например, небольшая присадка магния к кремнеалюминиевым сплавам с любым содержанием кремния вызывает всегда очень сильный эффект улучшения, соответствующая присадка кремния к магнеалюминиевым

¹ Wever F. u. Jellinghaus W., Mitt. Kais.-Wilh. Inst. Eisenforschg., Düsseldorf, Bd. 13, S. 93—108, 1931. — Köster W., Archiv f. Eisenhüttenwesen, Bd. 7, S. 257—262, 263—264, 1933—1934.

² Cp. Masing G., Ternäre Systeme, Leipzig., 1933.

³ Gürtler W., Met. u. Erz., Bd. 8, S. 192—295, 1920.

⁴ Cp. Masing G., Ternäre Systeme, S. 56 f. Есть русский перевод.

сплавам не имеет практического значения¹. Это формулируют иногда и по-другому, говоря, что избыток кремния не вредит улучшению в результате действия силицида магния, избыток же магния, наоборот, ему препятствует. В диаграмме состояний это заметно потому, что растворимость Mg_2Si с прибавлением кремния падает лишь незначительно, а с прибавлением магния, напротив, очень сильно.

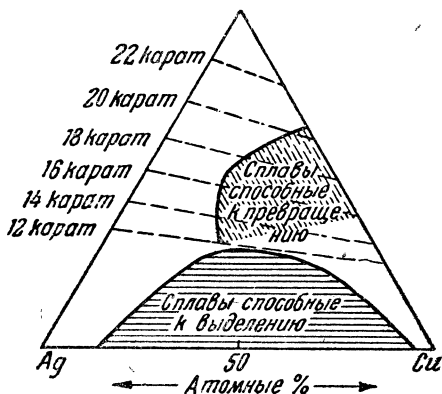
5. Фазовые превращения в многокомпонентных сплавах

Еще более сложны и лишь в немногих случаях изучены прочие системы с большим количеством компонентов. Прежде всего мы естественно встречаемся с тем сравнительно частым случаем, когда фазовое превращение, имеющее место в бинарной системе, постепенно исчезает вследствие прибавления третьей составной части. Так, в медносеребряных сплавах гетерогенная область, определяющая процесс выделения, становится все уже вследствие присадки золота, в то время как присадка серебра к меднозолотым сплавам постепенно приводит к исчезновению превращения фазы $AuCu$. Соответственно с этим в системе золото — серебро — медь мы получаем области улучшаемых сплавов, изображенные на фиг. 10².

Случается и наоборот, что лишь вследствие присадки третьей составной части возникают фазовые превращения, которые имеют практическое значение. Так, ни медноникелевые, ни меднооловянные, ни медноалюминиевые сплавы с высоким содержанием меди не поддаются заметному улучшению. Такое улучшение достигается однако в медноникелеоловянных и медноникелеалюминиевых сплавах (ср. разд. 47).

Лишь при одновременном присутствии обоих компонентов линия растворимости проходит здесь таким образом, что может наступить значительный процесс выделения.

Скорость реакции в большинстве случаев уменьшается от прибавления других присадок, если эти последние входят в твердый раствор. Однако иногда случается, что присадки стимулируют процесс превращения и выделения. Так, например, упрочнение медножелезных сплавов значительно ускоряется под влиянием присадки цинка³; аналогично действует присадка кадмия и цинка⁴ на медносеребряные



Фиг. 10. Области фазовых превращений в системе медь — золото — серебро (по Вайзу, Кроуэллу и Ишу).

¹ Hanson D. a. Gayler M. L. V., Inst. Met., London, vol. 26, p. 321—359, 11, 1921, Gayler M. L. V. J. Inst. Met., London, vol. 28, p. 213—252, 11, 1923.

² Sterner—Rainer L., Z. f. Metallkde, Bd. 17, S. 162—165, 1925; Wise E. M., Crowell W. S. u. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 363—412, 1932.

³ Bauer O. u. Hansen M., Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 121—129, 1934.

⁴ Nowack L. Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 94—103, 1930.
Lerout J., Raul A. A. u. E., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 58—63, 1931.

сплавы. Эти присадки, сильно снижающие точку плавления, повидимому, вообще благоприятно действуют на процессы диффузии.

Наконец, часто имеет место и такой случай, когда присадка какого-либо определенного вещества в больших количествах не имеет особого влияния на ту или иную систему. Это объясняется тогда тем, что новый компонент может частично заменять основное вещество, не меняя сколько-нибудь существенно характера и границ фазовых превращений: повидимому цинк и олово именно таким образом входят в медноникелеалюминиевые сплавы (ср. разд. 47), а платина в медно-золотых сплавах просто замещает золото в фазе AuCu , образуя тройной твердый раствор $\text{AuCu} - \text{PtCu} - (\text{Au, Pt})\text{Cu}$ (ср. разд. 51).

6. Задержка фазовых превращений

Описание различных фазовых превращений в твердых сплавах вскрывает поразительное разнообразие как простых, так и сложных случаев, которые почти все имеют практическое значение. Даже в одной и той же системе встречаются рядом процессы выделения, превращения и эвтектоидного распада, так что вообще бывает затруднительно их разграничить.

К счастью новейшие исследования показали, что для понимания и систематического использования изменений свойств, получающихся в результате термической обработки, часто можно обойтись без точного установления процессов, которых можно ожидать, судя по диаграмме состояний.

Учение о фазах, на законах которого основывается диаграмма состояний, имеет значение только для случая равновесного состояния. Полное равновесие наступает в сплавах лишь при сравнительно высокой температуре; для протекающих при этом процессов диаграмма состояний во всех своих деталях имеет поэтому решающее значение.

При медленном охлаждении в большинстве случаев процессы будут также протекать соответственно диаграмме состояний. Во всяком случае отклонения в свойствах у медленно охлажденных сплавов по сравнению со свойствами, которых можно ожидать при наступлении полного равновесия, обычно сравнительно малы.

Во многих сплавах, однако, и при очень медленном охлаждении происходят явления, которые непримиримы с установлением полного равновесия, поэтому и многие диаграммы состояний до сих пор не освещены во всех деталях и даже в тех их частях, которые особенно важны для практики.

Для изменений свойств, достигаемых термической обработкой, из диаграммы состояний важны главным образом две области — та, в которой происходит гомогенизирующий нагрев (*Homogenisierungsglühen*) с последующей закалкой, и та, в которой фазовое превращение происходит само собой или при последующем отпуске. Верхняя область диаграммы состояний соответствует тому состоянию, которое должно быть достигнуто при достаточно длительном нагреве. Из нижней области диаграммы состояний мы узнаем те фазы и их концентрации, к которым сплав стремится в состоянии равновесия. Знакомство с состояниями, соответствующими этим обеим областям, — это основное, что может быть извлечено из диаграммы состояний.

Напротив, то что происходит в промежутке между этими обеими областями, для термической обработки сплава имеет весьма малое зна-

чение. Новейшие исследования говорят, что часто, даже при очень медленном охлаждении, не наступают изменения, которых можно было бы ожидать по диаграмме состояний. Так по аналогии с образованием эвтектики, мы привыкли понимать эвтектоидный распад как одновременное выделение двух фаз в виде мелких кристаллов, находящихся в тесном соседстве друг с другом, но даже и при эвтектике это не всегда имеет место, так как одна фаза может образовать крупные кристаллы, в то время как вторая фаза будет включать первую в форме мелких кристаллов. И в других эвтектоидных сплавах мы находим еще более резкие отклонения от того, что общепринято считать эвтектоидной структурой, например, имеющей место у обычной эвтектоидной углеродистой стали (0,9% C) (ср. разд. 30).

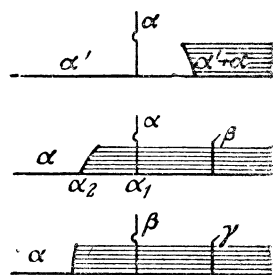
Возобновление (Auslösung) задержанного фазового превращения necessarily соответствует диаграмме состояний. Для этого процесса скорее имеет значение только характер состояния (Zustandsbeziehungen) при данной температуре. Большое разнообразие вышеописанных фазовых превращений сокращается вследствие этого до совсем небольшого количества случаев. Мы получим их, если представим себе вырезанную из диаграммы состояния узкую полосу (фиг. 11), соответствующую наблюдаемой температуре, и изобразим на ней фазу, фиксированную закалкой. Из многих случаев превращения останутся к нашему удивлению только три основных, наглядно изображаемых на фиг. 11.

1. Превращение α -фазы в α' -фазу.
2. Выделение β -фазы из α -фазы, которая при этом переходит от состава α_1 к α_2 .
3. Распадения β -фазы на две различные α - и γ -фазы.

Больше того, оказалось, что и эти процессы не могут быть резко отличимы. Тождество или различие фаз — это понятия, которые приобрели расплывчатость благодаря новым кристаллофизическим исследованиям. Для данного случая это имеет то значение, что две фазы, считающиеся по диаграмме состояний различными (α и β), могут иметь друг с другом более близкое родство, чем два члена одинаковой фазы (α_1 , α_2). Так, выделяющаяся из медносеребряных сплавов медь с тем же кристаллическим строением, что и у серебра, ведет себя так же, как фаза, построенная совершенно по-другому, чем серебро (ср. разд. 17). Наоборот, «превращение» известных фаз, например CuAu₃, ведет к образованию новых фаз, которые отличаются в некоторых своих свойствах от первой так мало, что такие фазовые превращения не имеют никакого практического значения (ср. разд. 25).

Для систематического получения лучших свойств и понимания процессов при термической обработке недостаточно поэтому одного только знакомства с диаграммой состояния. Нужно, кроме того, точно знать кристаллическое строение основных фаз. Наконец, оказалось, что процесс фазового превращения, его кинетика, развивается по своеобразным законам, изучение которых только и позволяет выяснить значение отдельных факторов так, чтобы управлять ими.

В вопросе классификации этих процессов мы возвращаемся к старому подразделению на процессы выделения и превращения (в узком



Фиг. 11. Характеристика состояний в термически обрабатываемых сплавах при температуре отпуска.

смысле), однако содержание их мы изменяем соответственно новейшим научным данным. Под процессами выделения (Ausscheidungs Vorgang) мы будем понимать в дальнейшем такие фазовые превращения, при которых может возникнуть относительно небольшая доля новой фазы. Носителем свойств в термически обработанном сплаве при этом остается попрежнему главным образом основной твердый раствор. В противоположность этому мы будем считать превращением (Umwandlung) такое фазовое превращение, при котором на место первоначальной фазы выступают одна или несколько новых фаз. Эвтектоидный распад относится в соответствии с этим к процессам превращения. Мы увидим дальше, что сверх этого надо будет ввести ряд новых представлений, чтобы привести все явления в стройную систему.

7. Случай неизменяемости механических свойств при термической обработке

Наличие одного из описанных в разд. 5 состояний является необходимой предпосылкой для того, чтобы свойства сплава могли быть изменены термической обработкой. За исключением необратимых изменений свойств при отжиге материала, подвергнутого холодной деформации (механическое разупрочнение), изменения свойств вследствие какой-либо другой термической обработки (в широком смысле) могут наступать только в сплавах, способных к выделению или превращению. Эти изменения, как правило, обратимы и всегда могут быть повторены.

Из свойств технических материалов нас особенно сильно интересуют механические. В термически обрабатываемых сплавах они, как правило, подвергаются изменению, однако известен ряд сплавов, которые при термической обработке несмотря на наличие необходимого состояния мало изменяют свои механические свойства. Вопрос о том, является ли наличие этого состояния недостаточным, или эффект термической обработки настолько мал, что практически неощутим, — до сих пор не выяснен.

Часто видимое отсутствие эффекта улучшения в способных к выделению сплавах следует отнести за счет того, что этот эффект очень мал. В ряду какой-либо системы сплавов, способных к улучшению, эффект улучшения возрастает с увеличением концентрации, как это будет подробнее изложено в разд. 20. Кроме того, улучшение наступает при температурах тем более высоких, чем меньше концентрация. Более высокие температуры, однако, уничтожают эффект улучшения, вследствие чего становится понятным отсутствие упрочнения в сплавах, изменения растворимости у которых малы.

Имеются, повидимому, еще и такие случаи, когда несмотря на значительное изменение растворимости в твердом состоянии улучшение обнаружить невозможно. Таковыми сплавами являются меднофосфорные, медномышьяковые и медносурьмяные.

При процессах превращения изменения механических свойств иногда тоже очень малы: наиболее общий случай такого рода, подробнее рассматриваемый в разд. 25, мы имеем тогда, когда превращение происходит в пределах атомной решетки при сохранении формы кристаллов. В таких сплавах механические свойства изменяются лишь в той мере, которая соответствует количеству вновь появляющейся модификации. Лишь в последнее время на одном из подобных сплавов, содержащем фазу AuCu_2 , в результате подробных исследований Штен-

целя (Stenzel) и Виртса¹ (Weerts) удалось установить небольшой эффект улучшения.

Повидимому, совершенно отсутствует эффект улучшения и тогда, когда фазовое превращение происходит в процессе роста (ср. разд. 10). Это сравнительно редкий случай, который по всей вероятности имеет место преимущественно при высокой температуре. Виртс, однако, вскрыл в серебряноцинковом сплаве превращение, которое происходит при температурах между 100 и 200° без всяких аномальных изменений свойств².

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ

8. Различия и сходство при фазовых превращениях

Значение диаграммы состояний для термической обработки сплавов подробно обсуждалось в предыдущей главе. По диаграмме мы судим о возможных превращениях сплава, которые классифицируем как процессы выделения и превращения. Кроме того, диаграмма состояния специально освещает нам вопрос о природе и количестве фаз, имеющих в состоянии равновесия при каждой данной температуре. Однако детальные исследования последних лет показали, что изменения, достигаемые в определенном сплаве в результате термической обработки, в основном менее зависят от особенностей диаграммы состояний, чем от ряда других факторов.

Этими факторами в первую очередь являются родственность кристаллических решеток, которые принимают участие в фазовом превращении, и температуры, при которых в действительности протекает фазовое превращение.

Что касается влияния температур, то в различных случаях оказалось, что фазовое превращение может протекать совершенно различно в зависимости от температуры. Так, в обычной углеродистой стали устойчивый при высокой температуре γ -твердый раствор может переходить в α -состояние тремя совершенно различными путями в зависимости от температуры реакции³.

Эти три различные формы превращения стали обнаруживают характерные различия не только в геометрическом и кинетическом отношениях, но и с других точек зрения. Что дело здесь идет действительно о принципиально различных законах превращения, вытекает с особенной ясностью из того факта, что в некоторых легированных сталях эти три процесса превращения ограничены резко очерченными и отделенными друг от друга температурными областями.

Процессы, происходящие в стали, очевидно, особенно сложны. В других термически обрабатываемых сплавах эти отношения как будто проще и часто похожи на один из трех различных случаев, наблюдаемых на сталях.

Новейшие исследования Виртса (Weerts), Курдюмова, Смита (Smith) и Линдлифа (Lindlief), Вассермана (Wassermann) и др. вскрыли явления, аналогичные происходящим в сталях и в других сплавах

¹ Stenzel W. и Weerts J. не опубликовано.

² Weerts J., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 265—270, 1932.

³ Wever F., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 270—276, 1932.

с эвтектоидным распадом (серебряноцинковые сплавы, алюминиевая бронза и оловянная бронза) (ср. разд. 30)¹, а с другой стороны, в случаях, кажущихся совершенно простыми, обнаружили очень сложные процессы, которыми подробнее мы займемся ниже.

Кроме разнообразия явлений, имеющих место в отдельных сплавах, мы констатируем и тот факт, что процессы в сходных сплавах могут протекать очень различно. Поэтому из схождения диаграмм состояния еще никак нельзя сделать вывод о схождении геометрии и кинетики фазовых превращений данных сплавов.

Особенно нужно избегать той ошибки, чтобы при аналогичном ходе линий на диаграмме состояний, характеризующих, однако, различные превращения, ожидать одинаковых явлений. Такой случай мы имеем, например, в медноцинковом сплаве, у которого область β -фазы уменьшается с уменьшением температуры и сама β -фаза обнаруживает превращение; далее то же наблюдается в сплаве серебро — цинк, β -фаза которого испытывает внешне сходное с первым сплавом эвтектоидное превращение. Однако по Виртсу явления в последней системе совсем иного порядка и гораздо более многообразны, чем в первой² (ср. разд. 27).

Наоборот, тот факт, что диаграммы состояний очень различны, не исключает возможности значительного схождения в фазовых превращениях.

Так, например, гранецентрированная кубическая решетка γ -железа у большинства сталей переходит в пространственноцентрированную кубическую решетку α -железа в геометрическом отношении совершенно аналогично (но только в обратном направлении) тому, как пространственноцентрированная кубическая решетка промежуточной β -фазы латуни переходит в гранецентрированную кубическую решетку α -латуни (ср. разд. 13)³. К тому же оба эти случая при повышении температуры как будто до известной степени обратимы, что еще больше увеличивает их аналогию. Имеются даже некоторые стали, у которых α -железо при понижении температуры превращается в γ -железо, повидимому аналогичным в отношении механики превращения⁴ путем.

Для геометрии процесса несущественно, имеем мы в приведенных случаях явления превращения, выделения или эвтектоидного расщепления. Процесс во всех этих случаях, повидимому, зависит скорее от того факта, что между кубической гранецентрированной и кубической пространственноцентрированной кристаллическими решетками имеются известные простые геометрические отношения, перед которыми при соответствующих условиях отступают на второй план все прочие различия.

В следующих главах мы поэтому попытаемся вскрыть условия, определяющие геометрию и кинетику фазовых превращений. Новейшими исследованиями обнаружен ряд простых законов, которые

¹ Straumanis M. u. Weerts J., Metallwirtsch., Bd. 24, S. 265—270, 1932, Ageew N. u. Kurdjumow G., Physik. Z. Sowjetunion, Bd. 2, S. 146—148, 1932, Kurdjumow G., Physik. Z. Sowjetunion, Bd. 4, S. 488—500, 1933.—Isaitschew J. u. Kurdjumow G., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 554, 1932, Physik. Z. Sowjetunion, Bd. 5, S. 6—21, 1934.—Bugakow W., Isaitschew J. u. Kurdjumow G., Physik. Z. Sowjetunion, Bd. 5, S. 22—30, 1934.—Smith C. S. a. Lindlief W. E., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Inst. Met. Div. P. 69—115, 1933.—Wassermann G., Metallwirtsch., Bl. 13, S. 133—138, 1934.

² Weerts J., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 265—270, 1932.

³ Straumanis M. u. Weerts J., Z. f. Physik, Bd. 78, S. 1—16, 1932.

⁴ Köster W., Archiv f. Eisenhüttenwesen, Bd. 7, S. 257—262, 263—264, 1933—1934.

позволяют надеяться, что в недалеком будущем мы получим ясное представление о течении, а позднее, вероятно, и о движущих силах сложных фазовых превращений.

9. Изменения решетки и движение атомов

Фазовое превращение всегда заключается в том, что кристаллическая решетка, характеризуемая определенным расположением атомов, переходит в одну или несколько других кристаллических решеток. Мы можем представить этот переход, как правило, состоящим из двух частичных процессов: 1) геометрического изменения меньших или больших участков кристаллической решетки в отношении их формы, размеров и положения в пространстве и 2) изменения расположения атомов в этой решетке. В случае чистого превращения атомы только располагаются иначе. В случае выделения в отдельных местах возникают различные количественные соотношения участвующих в процессе видов атомов и фаз.

В простых случаях нам достаточно будет для объяснения фазового превращения одного только факта изменения решетки или перестановки атомов; однако, как известно, это — редкий случай. Он не нуждается в особом обсуждении, так как его можно без труда понять как упрощение общего случая. Деление процесса фазового превращения на две части — изменение решетки и перегруппировку атомов — кажется на первый взгляд несколько искусственным. Ведь наиболее вероятно предположить, что в процессе превращения или выделения всякая перестановка атомов на самых маленьких участках идет одновременно с соответствующим изменением решетки. При часто наблюдаемом переходе твердого раствора с неупорядоченной гранецентрированной кубической решеткой в твердый раствор с тетрагональной упорядоченной решеткой (ср. разд. 26) нужно, например, только представить, что всякий наименьший участок решетки, в котором атомы приближаются к требуемому расположению, также в соответствующей мере приближается к тетрагональной симметрии.

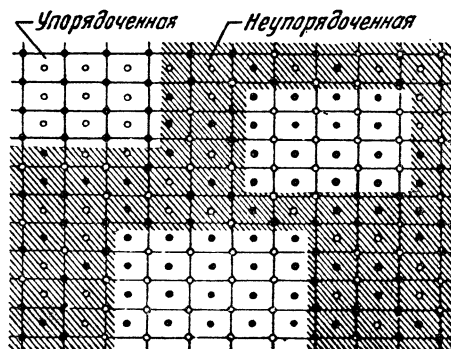
Изменение решетки и изменение расположения атомов было бы в этом случае связано наипростейшим образом, однако в действительности оказалось, что такое положение наблюдается редко. Правда, вполне мыслимо, что обычное фазовое превращение при высоких температурах происходит именно таким образом. Нет, например, никакого основания к тому, чтобы разлагать на два процесса распад аустенита при высокой температуре на феррит и цементит. Здесь имеет место именно расщепление наимельчайших участков на две формы решетки с соответствующим расположением атомов. И все наблюдения действительно говорят о том, что при этом процессе феррит и цементит возникают одновременно¹ (ср. разд. 29). Это, однако, почти единственный случай фазового превращения, при котором вероятно одновременное течение обоих частичных процессов. Гораздо чаще наблюдается, особенно при задержанных вначале фазовых превращениях, что изменение решетки значительно опережает перегруппировку атомов². Кроме

¹ Cp. Wever F., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 270—276, 1932.

² Sachs G., Erg. techn. Röntgenkunde, Bd. 2, S. 251—261, 1931; Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 39—50, 1931; Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 241—248, 1932—Dehlinger U., Erg. exakt. Naturwiss., Bd. 10, S. 325—386, 1931; Metallwirtsch., Bd. 12, S. 207—210, 1933.

того, оказывается, что изменения решетки происходят еще при таких температурах, при которых все перестановки атомов, представляющие процессы диффузии, задерживаются. Этому имеется много хорошо проверенных примеров.

В углеродистой стали аустенит нельзя полностью фиксировать закалкой. При этом, однако, из свободного от углерода феррита и цемента не возникает эвтектоида, как это соответствовало бы состоянию равновесия, но образуется лишь содержащая углерод тетрагональная решетка¹ (ср. разд. 29). Эта последняя очень сходна с решеткой α -железа и представляет промежуточную форму между аустенитом и ферритом. Только при отпуске около 100° решетка вытесняет углерод при одновременном ее сжатии и переходе в кубическую форму.



Фиг. 12. Тетрагональное промежуточное состояние сплава при переходе от неупорядоченной кубической к упорядоченной тетрагональной решетке.

ренции, которые позволяют вычислить их форму и размеры, однако точное расположение атомов в них в большинстве случаев не установлено.

У сплава меди и золота с составом AuCu промежуточная решетка характеризуется, напротив, не особой формой, а лишь особым расположением атомов. Как схематически изображено на фиг. 12, превращение устойчивого при высокой температуре неупорядоченного твердого раствора AuCu с кубической решеткой в его устойчивую при низкой температуре упорядоченную тетрагональную фазу проходит большей частью через неупорядоченную тетрагональную форму². Изменение решетки при этом происходит практически полностью, тогда как перегруппировка атомов (что ясно хотя бы из электрического сопротивления) еще только начинается. При этом предполагается, что в тетрагональной решетке (соответственно фиг. 12) чередуются упорядоченные и неупорядоченные участки³. Только при дальнейшем отпуске устанавливается конечное упорядоченное состояние.

Совершенно аналогичные наблюдения сделаны над фазами медных сплавов. И здесь при быстром охлаждении могут возникать в известных температурных областях новые промежуточные решетки, которые очень мало отличаются от решеток одной из стабильных фаз (ср. разд. 30). Перемещение атомов и ориентировка, характерная для стабильного состояния, при этом, однако, отсутствуют.

В этих случаях мы имеем дело с промежуточными решетками, которым можно дать до известной степени точные геометрические характеристики. На рентгеновских снимках все эти решетки дают особые, характерные для них интерфе-

¹ Cp. Kurdjumow G., Archiv f. Eisenhüttenwesen, Bd. 6, S. 117—123, 1932—1933.

² Ohshima K. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 63, S. 210—213.—Dehlinger U. u. Graf L., Z. f. Physik, Bd. 64, S. 359—377, 1930.

³ Dehlinger U. u. Graf L., Z. f. Physik, Bd. 64, S. 359—377, 1930.—Borelius G., Johansson C. H. u. Linde J. O. (Ann. Physik (4), Bd. 86, S. 291—318, 1928) напротив, держатся того мнения, что все области кристаллов упорядочены, но частично сдвинуты по отношению друг к другу (не в фазе).

Между прочим этот случай примечателен и потому, что многие авторы прежде всего склонны отнести образование тетрагональной решетки за счет расположения атомов. В этом случае возникают, как подробнее описывается в разд. 25, попеременные плоскости куба с одними атомами золота и с одними атомами меди, и понятно, что при соответствующей форме такая слоистая решетка (Schichtgitter) не может остаться кубической, а должна стать тетрагональной. Тем своеобразнее то обстоятельство, что тетрагональная решетка появляется, а соответствующего расположения атомов не наступает.

Такие вопросы о расположении атомов в пространстве играют большую роль при анализе строения решетки. При этом мы представляем атомы в виде шаров, радиус которых определяется их атомным объемом (или при неметаллических соединениях объемов ионов). Атомы приблизительно одинаковой величины склонны к «наиболее плотной упаковке», точно так же как укладываются шары одинаковой величины в какой-либо сосуд; атомы малого размера могут помещаться в пустотах решетки более крупных атомов и т. д. Для простых соединений Гольдшмидт (Goldschmidt) вывел из подобных рассуждений чрезвычайно важные закономерности¹. Они оказались также очень плодотворными при исследованиях Хэгга (Hägg) о сплавах металлов с малыми неметаллическими атомами².

Изменение решетки и перегруппировка атомов идут разными путями также, повидимому, и в том отношении, что часто они мало влияют друг на друга. Как уже указывалось в предыдущем разделе, переход из β -фазы в α -фазу в латуни, очевидно, всегда происходит одним и тем же путем независимо от того, изменялось при этом соотношение атомов в решетке или нет.

В этой главе мы должны будем заняться главным образом изменениями решетки. Эти последние подчиняются в основном общим законам. Наоборот, перегруппировки атомов при процессах выделения совсем другие, чем при процессах превращения. Общие закономерности этих процессов будут обсуждены в дальнейших главах.

Чтобы вскрыть названные зависимости, необходимо пользоваться всеми находящимися в нашем распоряжении методами исследования. Микроскопическое исследование структуры вскрывает величину и форму отдельных частиц новых фаз (микроструктура). Исследование лучами Рентгена дает представление о том, как расположены атомы в кристаллических решетках по отношению друг к другу и по отношению к атомам других кристаллических решеток (текстура). Физические и механические свойства позволяют делать заключения, особенно при сравнении с изменениями в структуре, о тонкостях строения решетки, которые, даже рентгенографическим путем, не могут быть определены с достаточной достоверностью (искажения решетки). Только использование всех вспомогательных средств металловедения дало нам то глубокое знание всех внутренних процессов, которым мы обладаем сегодня. К сожалению, они очень сложны, поэтому их практическое применение находится еще в самой начальной стадии. Тем не менее овладение этими знаниями несомненно привело к тому, что, с одной

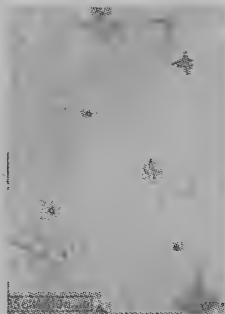
¹ Goldschmidt, V. M., Geometrische Verteilungsgesetze der Elemente, Oslo.

² Hägg, G., Z. Physik. Chem. Abt. B. Bd. 6, S. 221—232, 1929; Bd. 7, S. 339—362, 1930; Bd. 11, S. 152—164, 433—454, 1930/31; Bd. 12, S. 33—56, 413, 1931; Metallwirtsch., Bd. 10, S. 387-a—390, 1931; Westgren, A., Z. anorg. allg. Chem., Bd. 45, S. 33—40, 1932.

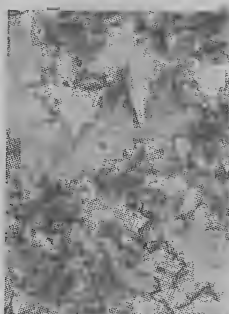
стороны, было найдено значительное количество новых сплавов с ценными свойствами, а с другой,—достигнуто лучшее использование давно известных сплавов.

10. Рост кристаллов

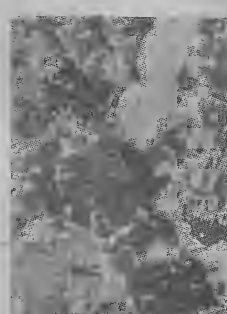
По прежним представлениям новая фаза возникает благодаря тому, что в основной массе, способной к фазовому превращению, время от



Фиг. 13. После отпуска
10 мин. $\times 150$.



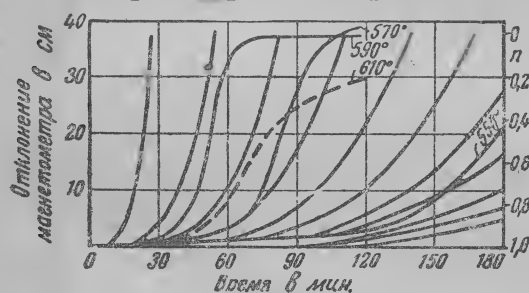
Фиг. 14. После отпуска
20 мин. $\times 150$.



Фиг. 15. После отпуска
40 мин. $\times 70$.

Фиг. 13—15. Микроструктуры, соответствующие различным стадиям превращения Ag Zn из β -фазы в ζ -фазу при 150° после закалки с 500° . Травлено 25%-ным $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (по Страуманису и Виртсу).

времени образуются маленькие зародыши новой фазы, которые постепенно вырастают в основную массу, питаясь за ее счет. Это представление о росте кристаллов развито и подтверждено Тамманном относи-



Фиг. 16. Зависимость объемных изменений (n) при процессе кристаллизации от времени и экспериментальные кривые превращения стали (по Веферу).

тельно кристаллизации из расплава¹. Оно, кроме того, распространяется и на процесс рекристаллизации. При процессах превращения, однако, такой механизм наблюдается сравнительно редко. Только в случае β -фазы в системе серебро — цинк по Виртсу (фиг. 13—15) был фактически установлен рост зародышей новых кристаллов².

Увеличение зародышей при определенной температуре как в этом, так и в других слу-

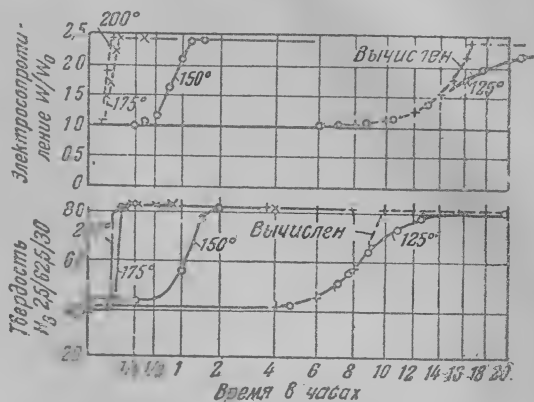
чаях происходит таким образом, что их диаметр увеличивается приблизительно прямо пропорционально времени. Если предположить еще, что число зародышей увеличивается прямо пропорционально времени и неизменному объему, то для количества новой фазы получится кривая по фиг. 16³.

¹ Tammann G., Кристаллизация и плавление, Лейпциг, 1903; Lange A., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 165—171, 1931. — Karnop R. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 60, S. 464—480, 1930.

² Weerts J., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 365—370, 1932.

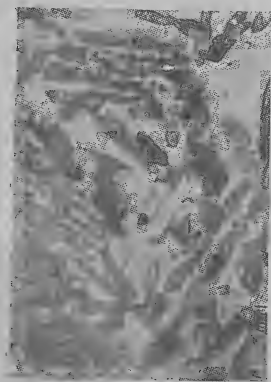
³ Göler u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 77, S. 281—286, 1932.

При процессе образования зародышей и роста кристаллов проходит, следовательно, известное время, раньше чем образуется заметный объем новой фазы. Затем он увеличивается очень быстро (приблизительно пропорционально четвертой степени времени), пока все количество сплава не подвергнется превращению. Фиг. 17 и 18 показывают на примере сплава серебра и цинка, что изменения свойств при этом превращении происходят действительно по совершенно сходным кривым, т. е. приблизительно пропорционально объему новой фазы. Таким образом в подобном случае отсутствуют все те резкие аномалии свойств, которые главным образом и служат причиной большого технического интереса к процессам превращения, однако этот сплав пока единственный, при котором после закалки и отпуска, т. е. действительной термической обработки, установлен такой механизм превращения.



Фиг. 17 и 18. Изменения свойств при превращении AgZn из β -фазы в ζ -фазу (по Виртсу).

Напротив, рост кристаллов, повидимому, является общим явлением для всех превращений при высоких температурах. Кривые изменения состояния, аналогичные фиг. 17 и 18, были найдены по фиг. 16 для превращения углеродистой стали при высокой температуре¹ (ср. разд. 29). В случае β -латуни по форме выделяющихся при высокой температуре кристаллов (фиг. 19) также можно заключить о бесспорном наличии роста кристаллов. Особенно важным является для этих случаев тот факт, что при высоких температурах не наступает никаких аномалий в свойствах.



Фиг. 19. Структура медленно охлажденной латуни с 60% Cu. Выделения α -фазы с неправильными очертаниями. $\times 55$.

Сталь и латунь при низких температурах превращения ведут себя совершенно иначе как в отношении механизма превращения, так и в отношении изменения свойств, поэтому можно предположить, что рост кристаллов связан с переходом за известные критические для подвижности атомов температуры. Другой процесс роста кристаллов в твердом состоянии — рекристаллизация — предполагает также столь сильное тепловое движение атомов, что может происходить постоянная перемена места атомов, т. е. известная диффузия. Эта диффузия препятствует сохранению искажения решетки в форме промежуточных состояний, которые служат причиной аномалий свойств при термической обработке (ср. разд. 12).

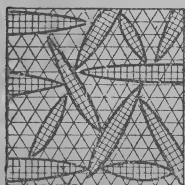
¹ Cp. Wever F., Z. f. Metallkunde, Bd. 24, S. 270—276, 1932.

Во всяком случае твердо установлено, что обычно процесс превращения при высоких температурах, в противоположность низким, может протекать без наступления аномалий свойств.

Строение фазы, возникшей вследствие роста кристаллов, характеризуется как будто еще тем, что отдельные ее кристаллики обнаруживают неправильные очертания. Правда, они могут (фиг. 13 и 19) принимать известные простые геометрические формы, например форму звезд, пластинок, игл и т. д.; но эти последние всегда оказываются неправильными. Причина этого заключается, вероятно, в том, что процессу роста всюду мешают небольшие и от места к месту различные препятствия.

11. Мартенситная структура

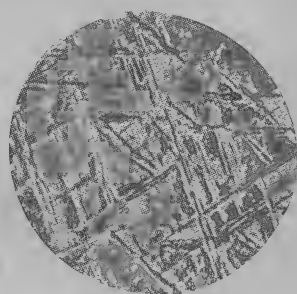
Переход одной решетки в другую приводит в большинстве случаев к особой структуре, схематически изображенной на фиг. 20. Образуется ряд резко ограниченных, обычно пластинчатообразных, участков при-



Фиг. 20. Схематическое изображение микроструктуры при закономерном переходе одной кристаллической решетки в другую.



Фиг. 21. Структура закаленной углеродистой стали. Мартенсит. $\times 120$ (по Ганеманну).



Фиг. 22. Структура метеоритного железа. Октаэдрит. $\times 30$ (по Тейзе-уэлю).

близительно одной величины и формы. Очертания их кристаллографически определяются старой решеткой, например плоскостями октаэдра. Так как в одной решетке обычно бывает несколько однотипных плоскостей, то на шлифе, как правило, обнаруживается несколько систем параллельно расположенных участков новой решетки.

Фиг. 21 показывает это на примере закаленной углеродистой стали, в которой мартенситные иглы представляют участки описанного в разд. 9 пересыщенного углеродом тетрагонального α -железа. Всякая структура такого типа называется мартенситной. При этом плоскости октаэдра аустенита с решеткой гранецентрированного куба, вероятно, образуют очертания пластинок, и так как имеются четыре плоскости октаэдра, то мы должны ожидать наличия четырех систем мартенситных пластинок, плоскости сечения которых на шлифе представляют мартенситные иглы.

Постепенное выделение α -железа из аустенита часто тоже ведет к образованию структуры, сходной с мартенситом, так называемой видманштеттовой структуры¹ (фиг. 22). Эта структура

¹ В русской литературе привилось название видманштеттоса структура, в то время как открыл ее ученый, носивший фамилию Видманштетен, поэтому было бы правильное название — видманштеттенова структура. *Ред.*

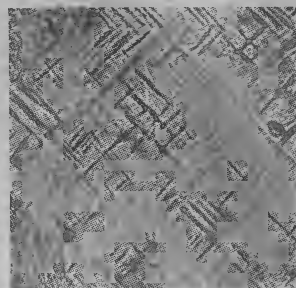
особенно хорошо известна нам по метеоритам, которые состоят из железоникелевых сплавов.

Другие примеры мартенситной структуры приведены на фиг. 23 для фазы AuCu, перешедшей от кубической к тетрагональной решетке, и на фиг. 24 и 25 для выделения α -латуни из β -латуни.

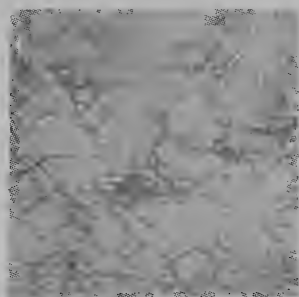
Очертания таких новообразованных кристаллов точно определены¹ для целого ряда превращений.

В этом отношении особенное значение имеют работы Мэля (Mehl)². Во всех случаях простые кристаллические плоскости первоначальной решетки составляют очертания новой фазы. О причине этого будет подробно рассказано в разд. 13. Там, где этого нельзя было установить, приходится предполагать описанный в предыдущем разделе случай, т. е. процесс роста кристаллов.

Возникновение собственно мартенситной, или видманштеттовой, структуры происходит при определенной температуре бо́льшей частью таким образом, что число новых кристаллических областей растет приблизительно пропорционально времени. Их величина и форма, напротив, не изменяются. Фиг. 24 и 25 показывают это особенно ясно на примере выделения α -латуни из β -латуни.



Фиг. 23. Структура сплава AuCu после медленного охлаждения. $\times 250$.



Фиг. 24. После отпуска 250°, 5 мин.



Фиг. 25. После отпуска 280°, 5 мин.

Фиг. 24 и 25. Структура кристалла β -латуни с 60% Cu после закалки с 820° и отпуска, пластинкообразные выделения α -латуни. $375 \times$ (по Страуманису и Виртсу)

Следовательно, объем новой фазы растет сначала прямо пропорционально времени, а затем, постепенно уменьшаясь, соответственно

¹ Cp. Mathewson Ch. a. Smith, D. W., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 264—273, 1932.

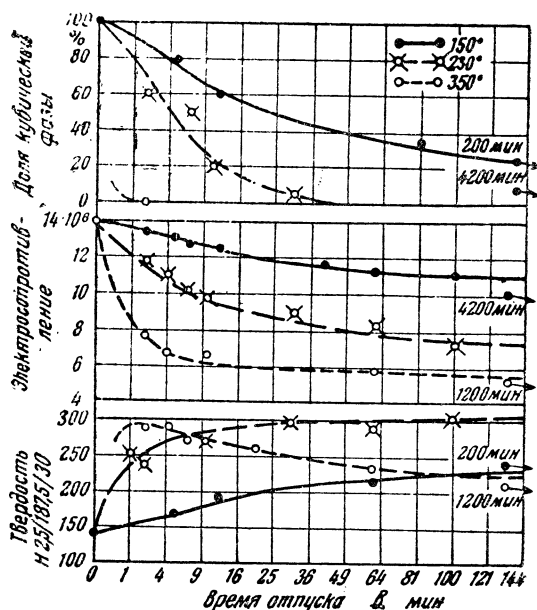
² Mehl R. F. u. Barrett Ch. S., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 78—122, 1931.—Mehl R. F. a. Marzke O. T., Trans. Amer. Inst. min. metall. Engr., Inst. Met. Div., p. 123—161, 1931.—Mehl R. F., Barrett Ch. S. a. Rhines F. N., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 203—233, 1932; Mehl R. F.—Barrett a. Smith D. W., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Iron Steel Inst., p. 215—258, 1933.—Mehl R. F. a. Smith D. W., Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Techn. Publ. № 521, 1934; Mehl R. F., Barrett Ch. S. a. Jerabek H. S., Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Techn. Publ. № 539, 1934.

с уменьшением объема старой фазы. Такой механизм процесса, к которому присоединяется еще, кроме того, и радиоактивный распад, действительно имеет место при многих фазовых превращениях (ср. фиг. 26 и 27).

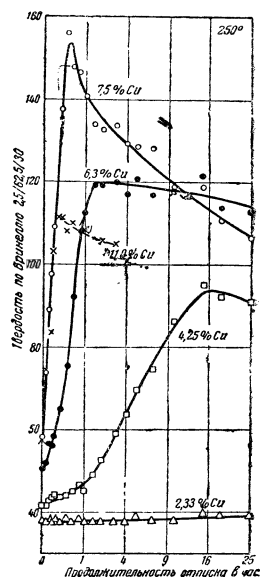
12. Свойства мартенситных состояний

Образование структур мартенситного типа обычно связано со значительным изменением в свойствах. Поскольку эти последние не могут вытекать из свойств отдельных составляющих, мы называем их аномальными.

Необходимо заметить, что большинство превращений в сплавах при подробном исследовании оказывается чрезвычайно сложным, так



Фиг. 26. Изменения свойств фазы AuCu после закалки с 600° и отпуска.



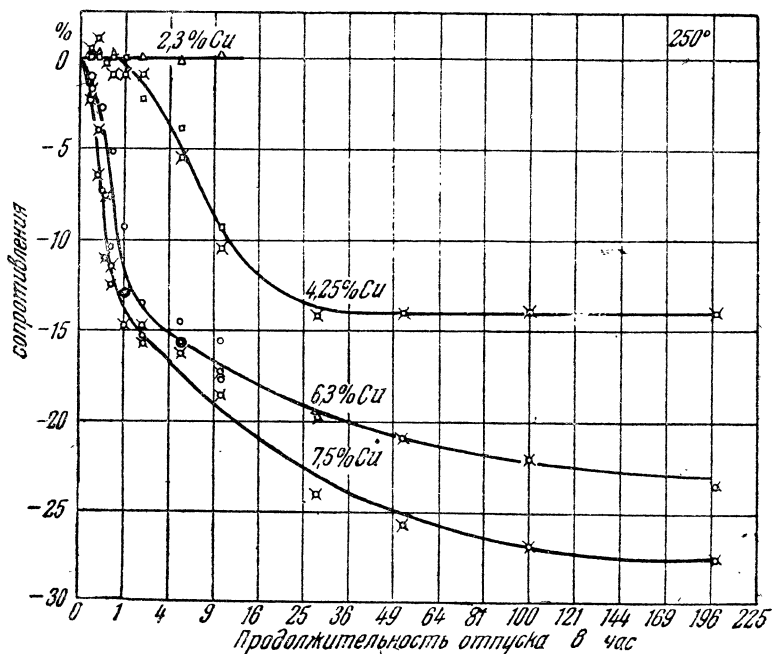
Фиг. 27. Изменение твердости медносеребряных сплавов после закалки с 770° и отпуска при 250°.

как здесь переплетаются различнейшие процессы. Поэтому очень трудно вскрыть однозначную зависимость между той стадией процесса (Teilvorgang), которой является изменение решетки, и изменениями свойств.

Относительно простой случай, при котором влияние изменения решетки является решающим, мы имеем при превращении сплава AuCu¹. Как устойчивая при высокой температуре кубическая гранецентрированная фаза, так и тетрагональная гранецентрированная фаза, устойчивая при низкой температуре, относительно мягки. Электриче-

¹ Nowack, L. u. Sachs G., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 94—103, 1930.— Schuch E., Metallwirtsch, Bd. 12, S. 145—147, 1933.

ское сопротивление последней много меньше, чем у первой. Превращение при низкой температуре вызывает повышение твердости (фиг. 26), вначале приблизительно пропорциональное превращенному количеству, вплоть до очень высокого значения при полном превращении. Это соответствует факту, отмеченному в предыдущем разделе, что объем вновь возникающей фазы сначала растет приблизительно пропорционально времени. Электрическое сопротивление при этом, правда, падает, но гораздо медленнее, чем то соответствует превращенному количеству. После полного превращения твердость часто остается неизменно высокой, в то время как проводимость продолжает медленно расти.



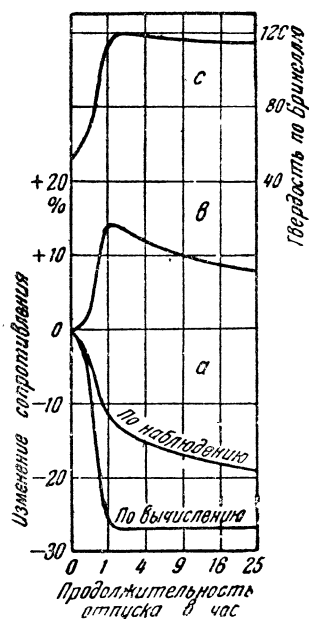
Фиг. 28. Изменения электропроводности медносеребряных сплавов после закалки с 770° и отпуска при 250° .

При более высокой температуре превращения, однако, и твердость после достижения максимума медленно падает, в то время как проводимость быстро приближается к значению для стабильного состояния.

Совершенно аналогичное поведение мы наблюдаем (фиг. 27 и 28) при многих процессах выделения, например при выделении меди из твердого раствора серебра и меди¹. На фиг. 29 сопоставлены аномалии свойств, наблюдаемые при этом процессе. Оказывается, что твердость с повышается по отношению к приблизительно соответствующим значениям для стабильного состояния примерно пропорционально количеству новой фазы; сопротивление α остается более высоким по отношению к значениям, которые можно вычислить из определяемых рентгенографическим путем концентраций твердого раствора (ср. разд. 17); вначале оно приблизительно пропорционально выделившемуся коли-

¹ Ageew N., Hansen M. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 66, S. 350—376, 1930.

честву и вместе с тем повышению твердости. После достижения максимума твердости электрическое сопротивление и здесь изменяется значительно сильнее, чем твердость. Поэтому при возобновлении задержанных фазовых превращений в качестве основной аномалии свойств



Фиг. 29. Сопоставление изменения твердости медно-серебряного сплава при улучшении с изменением сопротивления, полученным при непосредственном наблюдении и вычисленным по выделению.

выступает повышение твердости и соответствующее снижение электропроводности *b*. Повышение твердости и прочности связано с уменьшением пластичности, характеризующей, например, удлинением и сжатием при испытаниях на разрыв. О прочих аномалиях свойств нам придется еще говорить при обсуждении отдельных сплавов.

Изменения свойств, следовательно, в обоих случаях очень сходны, хотя в одном случае в новые фазы переходит весь сплав, в другом же лишь незначительная его часть. Причину аномалий свойств нельзя поэтому искать в естественных свойствах вновь возникающих фаз. Этот факт не согласуется также с часто высказываемым мнением, что очень маленькие частицы новой фазы служат причиной упрочнения и т. д. (критическая дисперсия) ¹.

Согласно последним исследованиям, причиной аномалий свойств являются скорее искажения решетки. Мартенситные структуры возникают, вероятно, как это подробнее будет сказано в следующем разделе, благодаря процессу, очень сходному с образованием двойников при холодной деформации. Как при этом процессе, так и при превращениях вновь образованная решетка, равно как и первоначальная, должны сильно искажаться, подобно тому как это происходит при механическом упрочнении, наступающем при обра-

зовании двойников ². Сюда присоединяется еще то, что при достаточно высокой температуре аномалии электропроводности исчезают скорее чем аномалии твердости.

Уменьшение аномалий свойств при высоких температурах выражается между прочим уже в том (фиг. 26 и 27), что максимальная твердость и т. д. уменьшается с увеличением температур реакции. При очень высоких температурах аномалии могут совсем исчезнуть.

На эту зависимость от температуры не оказывает влияния постоянство или изменяемость механизма фазового превращения (ср. разд. 8).

13. Взаимозависимость строения кристаллических решеток, участвующих в процессах превращения

Имеется еще одна закономерность, которая является общей для большинства изменений решетки, несмотря на другие различия — это

¹ Cp. Masing G., Z. f. Elektrochem., Bd. 37, S. 414—419, 1931.—Merica P. D., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 13—54, 1932.

² Schmidt u. Wassermann G., Z. f. Physik, Bd. 48, S. 370—383, 1928.—Boas W. u. Schmidt E., Z. f. Physik, Bd. 54, S. 16—45, 1929.

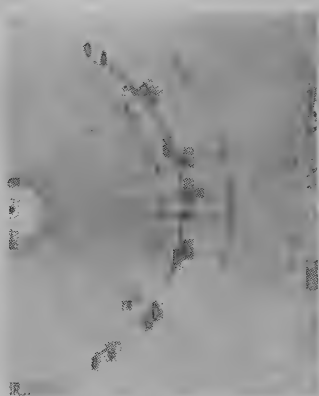
четкая кристаллографическая зависимость между различными решетками, участвующими в процессе превращения.

Чтобы установить такую взаимозависимость строения, нужно изготовить достаточно крупные кристаллы посредством обработки грубо-

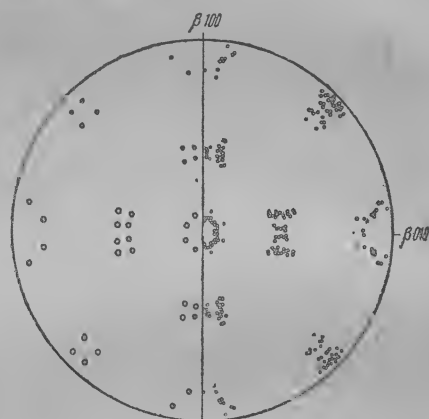


Фиг. 30. Рентгенограмма (на пленке), сделанная по методу вращения с закаленного, частично распавшегося на кристаллики α -кристалла γ -железа.

зернистого образца или при помощи специальных методов¹. При известных обстоятельствах достаточно бывает иметь и сильно деформированный образец, в котором кристаллы одинаково ориентированы².



Фиг. 31. Рентгенограмма (на пластинке), сделанная по методу вращения с кристалла β -латуни, содержащего выделения α -латуни.



Фиг. 32. Виды кристаллографической ориентировки выделившихся кристаллов α в кристалле β -латуни: направо — на основании экспериментов; налево — сконструировано на основании кристаллографических взаимоотношений (ср. табл. 1).

Тогда с помощью метода фигур травления (Ätzreflexe) или посредством рентгеновских лучей можно точно определить расположение устойчивых при высокой температуре основных кристаллов (Mutterkristalle), а также и кристаллов, включенных в эти последние и возникших

¹ Kurdjumow G. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 64, S. 325—343, 1930. — Straumanis M. u. Weerts J., Z. f. Physik, Bd. 78, S. 1—16, 1932. — Mehl R.—F. и сотр., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div. p. 78—122, 123—161, 1931; S. 203—233, 1932; Iron Steel Div., p. 215—258, 1933; Techn. Publ., № 521—539, 1934.

² Wassermann G., Archiv f. Eisenhüttenwesen, Bd. 6, S. 347—351, 1932—1933.

в результате превращения. Рентгенографическое исследование упрощается, если установить исходный кристалл одной из основных кристаллографических осей приблизительно перпендикулярно к ходу луча.

Снимок исходного кристалла, сделанный по методу вращения (вращение кристалла вокруг основной кристаллографической оси во время съемки) позволяет определить, расположены кристаллы, возникшие в результате превращения, неупорядоченно или закономерно. Обычно оказывается (см. фиг. 30 — снимок по методу вращения мартенситного кристалла стали и тоже β -латуни, частично перешедшей в α — см. фиг. 31), что некоторые интерференционные линии новой решетки лежат на том же радиусе, что и в исходном кристалле. Это значит, что соответственные плоскости кристаллов параллельны друг другу; однако, чтобы получить полную взаимозависимость ориентировок прежнего и нового кристаллов, нужно проводить очень точные измерения. Результаты измерений обычно представляют в виде стереографической проекции, как это показано на фиг. 32 для кристалла β -латуни с α -вкраплениями. Точки, заключенные в круге, изображают всевозможные положения кристаллографических элементов в пространстве. Центральная точка и точки наверху и внизу окружности (полюса), а также по бокам изображают в кубической системе оси (ребра куба) исходного кристалла. Прочие точки характеризуют положения других видов кристаллических плоскостей. Видно, что они лишь незначительно удалены от определенных положений в пространстве (Raumlagen). Эти положения можно установить при помощи определения угла, образованного осями исходного и осями вновь образованного вкрапленного кристаллов, однако, нагляднее будет указать (если это только возможно), какие плоскости или направления в обеих решетках параллельны.

Исследования, посвященные этому вопросу и проведенные рядом термически обрабатываемых сплавов, доказали за немногими до сих пор необъясненными исключениями очень ясную взаимозависимость ориентировки между старой и новой фазами. Результаты этих исследований даны в табл. 1¹.

Наиболее ясная зависимость ориентировки обнаружена при переходе от кубической гранецентрированной к плотно упакованной гексагональной решетке (и наоборот). Исследовано много таких переходов: превращения кобальта и таллия² и выделение γ -фазы из твердого раствора алюминий — серебро по наблюдениям, проведенным Мэлем и Барреттом³.

В обоих случаях было установлено, что из плоскости октаэдра (111) кубической решетки получается базис гексагональной решетки (0001), а из диагонали плоскости куба (110) кубической решетки получается ребро призмы (1120) гексагональной решетки.

Такому положению решетки можно дать простое объяснение. Кубическая гранецентрированная и плотно упакованная гексагональ-

¹ Cp. Mathewson C. H. a. Smith. J. W., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 264—273, 1932.

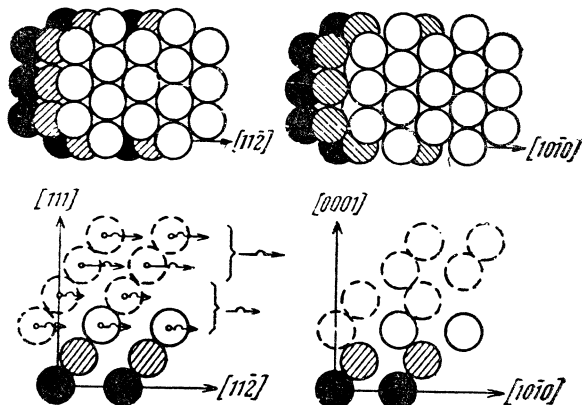
² Wassermann G., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 61—65, 1932.—Dehlinger U., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 223—224, 1932.—Dehlinger U. E., Oswald, u. H. Bumm, Z. f. Matallkde, Bd. 25, S. 62—63, 1933.

³ Mehl R. F. a. Barrett C. S., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 78—122, 1931.

ная решетки близко родственны. И та и другая представляют случай так называемых плотных упаковок, которые отличаются главным образом тем (фиг. 33), что плоскости, в которых атомы прилегают друг к другу наиболее плотно, по-разному наложены одна на другую. Это будет плоскость октаэдра в одном случае и плоскость базиса в другом. При кубической решетке шар (атом) второго ряда таких плоскостей лежит над промежутком первого ряда, а шар третьего ряда расположен над другим промежутком первого ряда. При гексагональной решетке шар второго ряда, правда, лежит над промежутком первого, но шар третьего ряда — над шаром первого. Чтобы перевести кубическую решетку в гексагональную, достаточно сдвига каких-нибудь двух из этих рядов шаров друг относительно друга, как это изображено на фиг. 33 внизу¹. При этом сдвиг должен происходить в направлении диагонали плоскости куба (110) в кубической решетке, благодаря чему она (диагональ) переходит в ребро призмы второго рода (1120) решетки гексагональной.

Еще один признак особенно наглядно поясняет этот переход. Если мы представим, что атомы в обоих случаях равновеликие шары, то превращение целиком объясняется процессом сдвига. Если же атомы изменяют степень заполнения

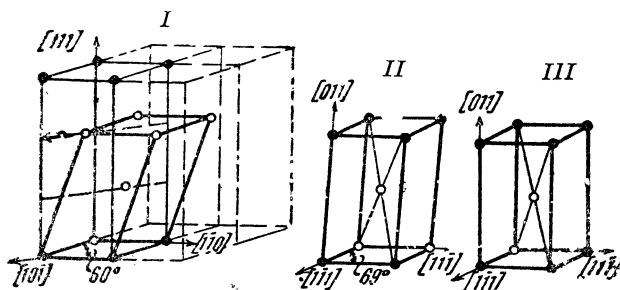
пространства (Raumbedarf), как это имеет место по меньшей мере при каждом процессе выделения, то при процессе сдвига меняются также и расстояния между атомами. Если и далее рассматривать атомы как шары, то расстояния между атомами и в плоскости сдвига, и перпендикулярно к ней изменяется на одинаковую величину, но угловых изменений при этом не произойдет, и плотно упакованная гексагональная решетка будет отличаться тогда тем, что постоянная решетки, взятая по главной оси C , находится к постоянной оси второго порядка A в отношении $C/A = 1,63$ (упаковка соотн.). Однако, гексагональная решетка, как правило, не имеет такого соотношения осей, потому что атомы надо рассматривать не как шары, а скорее как эллипсоиды. Тогда при сдвиге произойдут изменения в расстояниях между атомами, различные в различных направлениях решетки, почему произойдут также и изменения углов. В общем случае такой переход надо рассматривать как процесс сдвига, связанный с дополнительными изменениями размеров и углов решетки, возникающими благодаря процессу сдвига.



Фиг. 33. Переход кубической гранецентрированной решетки в решетку гексагональную с плотной упаковкой путем простого сдвига двух рядов атомов одного по другому.

¹ Cp. Shoji, Sc. Par. Inst. phys. chem. Res., Tokyo, vol. 16, p. 328—329, 1931 Z. f. Kristallograph., Bd. 77, S. 381—410, 1931; Bd. 84, S. 74—84, 1932. Ср., напротив Hanemann H. u. Schröder O., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 269—273, 1931. — Smekal A., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 121—126, 164—165, 1932.

Простая зависимость ориентировки была обнаружена далее между кубической гранецентрированной и кубической пространственнотцентрированной решетками, что, повидимому, имеет большое значение для перехода фаз с такими решетками из одной в другую. Для железа и стали эта зависимость имеет место при образовании кубической пространственнотцентрированной решетки α -железа из кубической плоскоцентрированной решетки γ -железа¹. Протекающий в обратном направлении переход β -латуни в α -латунь обнаруживает во всех условиях такую же зависимость ориентировки². Далее, она была установлена (табл. 1) для ряда аналогичных процессов, а также для эвтектоидного распада (ср. раздел 30) β -фаз в различных медных и серебряных сплавах³. Наконец, имеются



Фиг. 34. Переход вследствие процесса сдвига кубической гранецентрированной решетки в кубическую пространственнотцентрированную решетку в углеродистой стали.

- I. Кубическая гранецентрированная.
- II. Тетрагональная промежуточная решетка.
- III. Кубическая пространственнотцентрированная.

случаи, когда из α -твердого раствора железа при понижении температуры выделяются кристаллики γ -железа и притом, судя по структуре, точно таким же образом, как α -латунь из β -латуни⁴.

Особенно своеобразен тот факт, что после резкого охлаждения в некоторых из этих систем можно обнаружить промежуточные состояния низкой симметрии, которые лишь приблизительно соответствуют конечным состояниям.

В углеродистой стали вследствие закалки сначала возникает тетрагональная⁵, а в медных сплавах, повидимому, гексагональная промежуточная решетка⁶.

Во всех этих случаях анализ опытных данных (фиг. 32) показывает, что плоскости ромбододекаэдра (110) в гранецентрированной решетке параллельна плоскость октаэдра (111) в пространственнотцентри-

¹ Young J., Proc. Roy. Soc. (A), vol. 112, p. 630—641, 1926. Kurdjumow G. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 64, S. 325—343, 1930.—Kurdjumow G., Archiv f. Eisenhüttenwesen, Bd. 6, S. 117—123, 1932—1933.—Wassermann G., Archiv f. Eisenhüttenwesen, Bd. 6, S. 37—351, 1932—1933.—Mehl R. F., Barrett Ch. S. a. Smith D. W., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Iron Steel Div., p. 215—258, 1933.—Mehl R. F. a. Smith D. W., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ. № 521, 1934.

² Straumanis M. u. Weerts J., Z. f. Physik, Bd. 78, S. 1—16, 1932.—Mehl R. F. a. Marzke O. T. Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 64—68, 1933.

³ Isaitschew J. u. Kurdjumow G., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 554, 1932.—Physik. Z. Sowjetunion, Bd. 5, S. 6—21, 1934.—Smith D. W., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 48—63, 1933.

⁴ Förster, W., Archiv f. Eisenhüttenwesen, Bd. 7, S. 257—262, 263—264, 1933—1934.

⁵ Kurdjumow G. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 64, S. 325—343, 1930.

⁶ Ageev N. u. Kurdjumow G., Physik. Z. Sowjetunion, Bd. 2, S. 146—148, 1932.—Bugakow W., Isaitschew I. u. Kurdjumow G., Physik. Z. Sowjetunion Bd. 5, S. 22—30, 1934.

рованной, а плоскости октаэдра (111) или, что то же, пространственной диагонали [111] в гранецентрированной решетке параллельна плоскость ромбододекаэдра (110) или диагональ плоскости [110] решетки пространственнотцентрированной. Для стали эту зависимость можно представить (по фиг. 34) как возникшую в результате сдвига плоскостей октаэдра (111) в гранецентрированной решетке вдоль направления [112]. Однако, при возникновении кубической гранецентрированной решетки сюда должно присоединяться еще значительное изменение угла. Это изменение угла можно рассматривать также как второй сдвиг. Для латуни и т. д. переход должен происходить в обратном порядке, т. е. справа налево (фиг. 34). Для случая стали промежуточная решетка может быть объяснена неполностью происходящим процессом сдвига.

Особенно интересно превращение кубической пространственнотцентрированной решетки в наиболее плотно упакованную гексагональную, прослеженное Бергерсом (Burgers) на цирконе¹. Здесь плоскость ромбододекаэдра (110) кубической решетки становится базисом (0001) гексагональной, и диагональ куба [111] кубической решетки — плоскостью призмы второго ряда (1120) решетки гексагональной. Простой процесс сдвига, который объяснял бы этот переход, не обнаружен. Если представить, что превращение проходит через промежуточное состояние в виде кубической гранецентрированной решетки, мы получили бы оба только что описанных перехода: 1) кубическая пространственнотцентрированная решетка — в кубическую гранецентрированную и 2) кубическая гранецентрированная в плотноупакованную гексагональную. Таким косвенным путем действительно могла бы возникнуть фактически установленная зависимость ориентировок. Эти данные могут, с одной стороны, рассматриваться как подтверждение гипотезы о сдвиге, с другой стороны, они дают ясное представление о существовании известных промежуточных состояний, которые хотя и нестабильны, но при известных обстоятельствах могут быть зафиксированы (ср. разд. 26).

Плоскости кристаллов, переходящие друг в друга при процессах сдвига, так же как переведенные друг в друга основные кристаллографические направления, являются особенно важными элементами кристалла, поскольку они усажены атомами наиболее плотно. Кроме того, они сравнительно мало изменяются при превращении и, следовательно, в обеих решетках они очень сходны по расположению атомов.

В высшей степени простую зависимость ориентировки мы имеем в сплаве Cu—Au². Здесь, судя по рентгеновским снимкам, в отдельных кристаллах оси тетрагональной решетки остаются параллельными осям кубической³. Это взаимоотношение между обеими решетками можно объяснить осаживанием (Stauchung), т. е. изменением размеров, происходящим без сдвигов. Возможно ли объяснение этого явления процессами сдвига, до сих пор точно не установлено.

В аналогичном случае при выделении фазы с более высоким содержанием меди из медноцинковых сплавов переход пространственных решеток нельзя объяснить таким осаживанием³. И здесь обе фазы

¹ Burgers W. G., Physica, vol. 1, p. 561—586, 1934, Metallwirtsch., Bd. 13, S. 785—786, 1934.

² Ohshima K. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 63, S. 210—223, 1930.—Dehlinger U. u. Graf L., Z. f. Physik, Bd. 64, S. 359—377, 1930.

³ Fuller M. L. a. Rodda J. L., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 116—132, 1933.

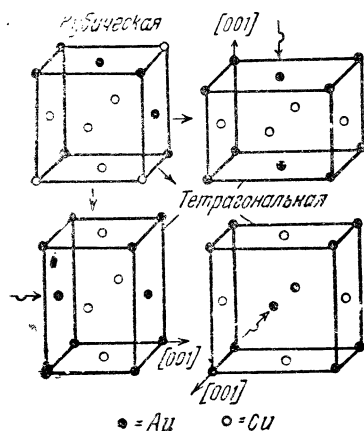
очень родственны и имеют плотноупакованные гексагональные решетки; они отличаются только соотношением осей (c/a). Твердый раствор с высоким содержанием цинка имеет соотношение осей $c/a \approx 1,85$, промежуточная фаза — примерно с 15% (весовыми) меди имеет $c/a \approx 1,63$. Новая фаза, однако, не имеет, как того требовало бы осаждение в направлении оси c , одной единственной ориентировки с идентичным направлением осей, но может образовать шесть систем пластинок (Platten Systemen) с различной ориентировкой, которые повернуты по отношению к направлению осаждения (Stauchlage) приблизительно на 5° . Такую ориентировку опять-таки легко можно объяснить процессом сдвига по плоскости, общей для обеих решеток (1014).

Для других случаев закономерного изменения решетки, приведенных в табл. 1, пока нельзя еще указать точного механизма процесса.

В некоторых случаях строгая зависимость ориентировки вообще отсутствует, и новая фаза оказывается неупорядоченной. Не исключено, что такое состояние вызывается лишь дополнительной рекристаллизацией.

Для перехода одной решетки в другую имеется в общем целый ряд различных (равноценных) возможностей. Так, фиг. 35 показывает, что кубическая решетка путем осаждения может быть переведена в тетрагональную тремя способами. Для перехода кубической гранецентрированной решетки в плотно упакованную гексагональную и обратно имеются также три возможности. Значительно сложнее в этом отношении переход кубической гранецентрированной решетки в кубическую пространственноцентрированную (и наоборот). Так как при этом (см. табл. 1) одна из четырех плоскостей октаэдра (111) гранецентрированной решетки переходит в плоскость ромбододекаэдра ($\bar{1}10$) пространственноцентрированной, а одно из шести направлений $[1\bar{1}0]$ в плоскости октаэдра плоскоцентрированной решетки переходит в пространственную диагональ $[111]$ пространственноцентрированной, то имеется не меньше 24 различных положений кристаллов феррита в кристалле аустенита (4 плоскости октаэдра $\times$ 6 диагоналей плоскости).

В большинстве случаев можно установить с достаточной надежностью, если не все, то значительную часть возможных ориентировок (ср. фиг. 31). Между названными случаями ориентировки и описанными в разд. 11 мартенситными структурами, очевидно, имеется простая связь. Границами новых кристаллов являются, как правило, те плоскости обеих фаз, которые переходят друг в друга и могут рассматриваться как базис для движений при сдвиге, поэтому в соответствующих структурах находятся группы одинаково очерченных кристаллов. Так как при одной общей плоскости две решетки могут характеризоваться еще тем, что они имеют общими другие направления одного и того же рода, то в такой мартенситной игде часто



Фиг. 35. Переход кубической фазы AuCu в тетрагональную вследствие осаждения.

имеется несколько кристаллов, которые можно различить лишь по их разному отражению.

Очень часто из всех возможных ориентировок удастся установить лишь немногие, а в большинстве случаев только одну. Так бывает, повидимому, в том случае, когда превращение происходит в обратном направлении. Так, обратный переход тетрагональной фазы $\text{Au}-\text{Cu}$ в кубическую¹, и α -латуни в β -латунь², а также никелевой α -стали в никелевую γ -сталь³ не дает того большого разнообразия ориентировок, которое имелось бы при использовании всех возможностей превращения, а ведет к образованию первоначальных кристаллов. При большинстве процессов выделения первоначальная структура также сохраняется даже при повторном растворении и выделении⁴. Далее, при изучении монокристаллов было установлено, что превращение, протекающее в них, в зависимости от внешних условий (форма бруска, напряжения) приводило лишь к одной единственной или немногим из возможных ориентировок⁵.

Простейший случай закономерного изменения решетки имеется, когда при сохранении симметрии решетки и осей координат изменяется только положение атомов. Со случаями такого рода мы познакомимся, во-первых, при обсуждении вопроса о собирании атомов перед процессами выделения (ср. разд. 15), а во-вторых, при рассмотрении процессов упорядочения в твердых растворах стехиометрического состава (ср. раздел 25). Хотя точными измерениями при этом и обнаружены небольшие изменения в размерах кристаллической решетки⁶, обычно принято говорить, что строение решетки остается неизменным. Процесс этот, как правило, протекает без изменения макроструктуры, и перемещение атомов можно установить только рентгенографическим путем. Связанные с этим изменения в свойствах также, вероятно, следует отнести за счет расположения атомов, а не изменения решетки.

Следующим примером сохранения симметрии решетки и координатных осей при переходе одной решетки в другую может служить образование кубической γ -решетки из кубической пространственно-центрированной β -решетки в медных сплавах (выделение и эвтектоидный распад)⁷.

Однако обе фазы при этом значительно отличаются и переходят одна в другую вследствие видимого в структуре процесса роста (ср. разд. 10 и 25 и табл. I).

¹ Ohshima K. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 63, S. 210—223, 1930.

² Straumanis M. u. Weerts J., Z. f. Physik, Bd. 78, S. 1—16, 1932.

³ Wassermann G., Archiv f. Eisenhüttenwesen, Bd. 6, S. 347—351, 1932—1933. — Dehlinger U., Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 112—116, 1934.

⁴ Sachs G., Z. f. Metallkde, Bd. 18, S. 209—212, 1926. — Göler u. Sachs G., Metallwirtsch., Bd. 8, S. 671—680, 1929. — Schmid E. u. Siebel G., Z. f. Physik, Bd. 85, S. 36—55, 1933.

⁵ Dehlinger U., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 223—224, 1932. — Dehlinger U., Oswald E. u. Bumm, H., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 62—63, 1933. — Burgers, W. G., Physika, Bd. 1, S. 561—586, 1934.

⁶ Sachs G. u. Weerts J., Z. f. Physik, Bd. 67, S. 507—515, 1931, Ср. также Schmid E. u. Wassermann G., Metallwirtsch., Bd. 9, S. 421—425, 1930.

⁷ Weerts J., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 265—270, 1932. — Wassermann G., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 133—139, 1934. — Isaitschew J. u. Kurdjumow, G., Physik. Z. Sowjetunion, Bd. 5, S. 6—21, 1934.

Взаимозависимость решеток различных фаз металлов и сплавов

Таблица 1

Материал	Фазовое превращение	Фаза при высокой температуре		Фаза при низкой температуре		Кристаллографические отношения		Источник
		Название	Строение решетки	Название	Строение решетки	Плоскости	Направления	
Чистые металлы								
Железо	Превращение	γ -железо	Кубическая гранецентриро- ванная	α -железо	Кубическая про- странственноцен- трированная	(111) (110)	$[\bar{1}\bar{1}0]$ $[\bar{1}\bar{1}1]$	Мэ́ль Смит
Кобальт	То же	α -кобальт	То же	β -кобальт	Гексагональная наиболее плотной упаковки	(111) (0001)	$[\bar{1}\bar{1}0]$ $[\bar{1}\bar{1}20]$	Вассерманн
Таллий	То же	α -таллий	То же	β -таллий	То же	(111) (0001)	$[\bar{1}\bar{1}0]$ $[\bar{1}\bar{1}\bar{0}]$	Дэ́линггер
Циркон	То же		Кубическая пространствен- ноцентриро- ванная		То же	(110) (0001)	$[\bar{1}\bar{1}1]$ $[\bar{1}\bar{1}20]$	Бургерс
Сплавы								
Al — Cu	Выделение	Твердый раствор Al	Кубическая гранецентриро- ванная	CuAl ₂	Тетрагональная	(100) (100)	[120] [011]?	Мэ́ль-Баррет- Райне
Al — Mg ₂ Si	"	То же	То же	?	?	? ?	? ?	То же
Al — Ag	"	То же	То же	γ -фаза AgAl ₂	Гексагональная наиболее плотной упаковки	(111) (0001)	$[\bar{1}\bar{1}0]$ $[\bar{1}\bar{1}20]$	Мэ́ль-Баррет
Cu — Zn	Выделение (превращение)	β -фаза Cu — Zn	Кубическая про- странственно- центрированная	α -твердый рас- твор	Кубическая гра- нецентрирован- ная	(110) (111)	$[\bar{1}\bar{1}1]$ $[\bar{1}\bar{1}0]$	Страуманис— Вирте, Мэ́ль-
	Выделение	То же	То же	γ -фаза	Кубическая γ -ре- шетка	(100) (100)	[010] [010]	Марцке, Марцке
Cu — Sn	"	β -фаза	То же	α -твердый рас- твор	Кубическая гра- нецентрированная	(110) (111)	$[\bar{1}\bar{1}1]$ $[\bar{1}\bar{1}0]$	Вирте Смит
	Эвтектоид- ный распад	"	То же	То же	То же	(110) (111)	$[\bar{1}\bar{1}1]$ $[\bar{1}\bar{1}0]$	Исичев, Курдюмов
		"	То же	Промежуточ- ная β' -фаза	Гексагональная ($\sim \alpha$)	Приблиз.	как β к α	То же

				ная β' -фаза	Кубическая γ -фаза ($\sim \alpha$)	Приблиз. как β к α	Те же
Cu — Al	Эвтектоидный распад	"	То же	γ -фаза	Кубическая γ -решетка	(100) (100)	Те же
		"	То же	Промежуточная γ -фаза	Гексагональная ($\sim \gamma$)	Приблиз. как β к γ	Те же
		"	То же	Промежуточная β' -фаза	Гексагональная? ($\sim \alpha$)	Как β к α в Cu — Sn	Агеев-Курдюмов
		"	То же	γ -фаза	Кубическая γ -решетка	(100) (100)	Баэсерман
Ag — Zn	Выделение	"	То же	Промежуточная γ' -фаза	$\sim \gamma$	Приблиз. как β к α	Курдюмов
		"	То же	α -твердый раствор	Кубическая гранецентрированная	(110) (111)	Стеллецкий
	Превращение	"	То же	γ -фаза	Кубическая γ -решетка	(100) (100)	Смит
		"	То же	ϵ -фаза	Гексагональная наиболее плотной упаковки	(111) (0001)	Вирте
Au — Cu	То же	α -твердый раствор	Кубическая гранецентрированная	Au — Cu	Тетрагональная гранецентрированная	приблиз. (100) (0001) как β к γ	Вирте, Исачев, Курдюмов
						(100) (100)	Ошима-Закс, Дэллингер-Граф
Zn — Cu	Выделение	ϵ -фаза (цинк)	Гексагональная наиболее плотной упаковки	η -фаза	Гексагональная наиболее плотной упаковки	(10 $\bar{1}$ 4) (10 $\bar{1}$ 4)	Фуллер-Родда
Fe — Ni (метеор. железо)	Превращение	γ -твердый раствор (таэнит)	Кубическая гранецентрированная	α -твердый раствор (камацит)	Кубическая пространственноцентрированная	(111) (110)	Юнг
Fe — C	Эвтектоидный распад	γ -твердый раствор	То же	α -железо	То же	(111) (110)	Курдюмов-Закс
	Выделение	То же	То же	Промежуточная $\sim \alpha$ α -железо	Тетрагональная пространственноцентрированная	(111) (110)	Те же
	"	То же	То же	Fe ₃ C (цементит)	Кубическая пространственноцентрированная	(111) (110) ?	Маль-Баррет-Смит
Fe N	"	α -твердый раствор	Кубическая пространственноцентрированная	Fe ₄ N	Орторомбическая	?	Те же
Fe P	"	То же	То же	Fe ₃ P	Кубическая гранецентрированная	(210) (112)	Маль-Баррет-Джерабек
					Тетрагональная пространственноцентрированная	?	Те же

ПРОЦЕССЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ¹

14. Свойства твердых растворов

Причиной изменения свойств у большинства термически обрабатываемых сплавов является процесс выделения. При этом главная составная часть сплава, являющаяся твердым раствором двух или большего числа элементов, изменяет свой состав с образованием новой фазы.

Процессы выделения завоевали исключительное значение в технологии металлов со времени открытия дуралюмина. Большинство сплавов, введенных в производство за последние десятилетия, обязано своими хорошими, а в некоторых случаях и плохими свойствами процессам выделения, и возможность получения на базе этого явления новых сплавов, повидимому, до сих пор отнюдь не исчерпана. Так, в последнее время был разработан алюминиевый сплав с особенно высокой коррозионной устойчивостью, а также специальная сталь с весьма ценными магнитными свойствами, при изготовлении которых процессы выделения имеют большое значение.

Для понимания природы таких сплавов весьма важно знать, как изменяются их свойства вследствие образования твердого раствора. Эти изменения можно полнее всего проследить у таких сплавов, которые образуют непрерывные ряды твердых растворов. В подобных сплавах при любом составе выступает лишь одна единственная фаза, свойства которой непрерывно изменяются вместе с составом.

Свойства сплавов, у которых твердые растворы имеются лишь в ограниченных областях концентрации, подчиняются точно тем же законам, что и свойства непрерывных рядов твердых растворов.

Мы ограничимся, однако, тем, что подробнее опишем свойства непрерывных рядов твердых растворов.

Предпосылкой для неограниченной растворимости в твердом состоянии является одинаковость строения решетки. Непрерывные ряды твердых растворов, следовательно, могут быть образованы кубическими гранецентрированными, кубическими пространственнотцентрированными, гексагональными и т. д. металлами только друг с другом. Далее, постоянные решеток этих элементов не должны слишком сильно различаться, и во всяком случае их разность не должна составлять более 10% ².

Основой описания свойств того или иного сплава обычно служит так называемое правило смешения. Смысл его во многих случаях не совсем ясен. По аналогии основываются на свойствах механической смеси мелких частиц рассматриваемых элементов. Эти свойства находятся в прямой зависимости от концентрации составных частей. Но так как совершенно неясно (кроме объема), каковы свойства такой смеси, то и само правило смешения становится неясным. Нельзя, следовательно, ожидать, чтобы какое-либо свойство находилось в линейной зависимости, например, от состава в весовых или атомных процентах.

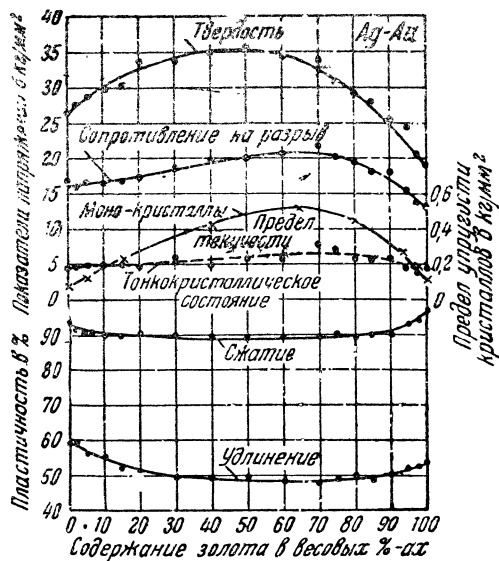
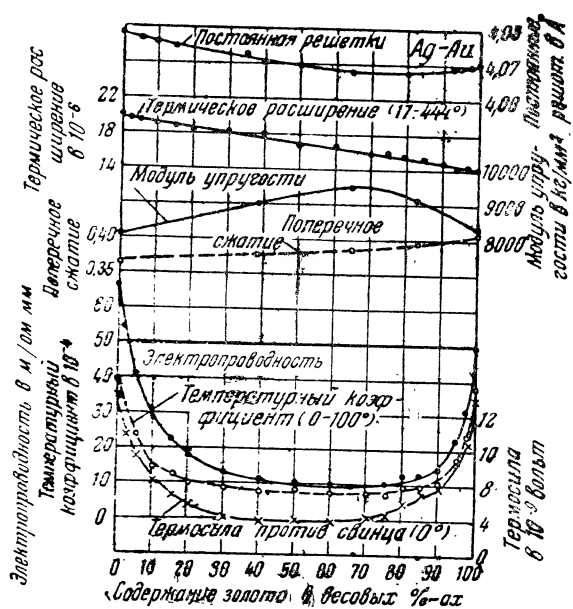
¹ Cp. G. Masing, Z. f. Elektrochem., Bd. 37, S. 414—428, 1931. — Merica P. D., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 13—54, 1932. — Portevin, A. J., Inst. Met., Lond., vol. 51, p. 315—356, I, 1933 Met. Ind., Lond., vol. 42, p. 491—493, 521—524, 543—545, 1933.

² Cu y E. J., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 28, S. 241—244, 1923.

Для электропроводности, например, оказалась особенно простой зависимость от логарифма атомной концентрации¹ (состав в атомных процентах).

Исследование твердых растворов показало далее, что свойства их не могут быть точно выражены никакими правилами смешения. Фиг. 36 и 37 показывают различные свойства ряда наиболее детально исследованных твердых растворов серебро — золото². Так как серебро и золото сами по себе весьма сходны по свойствам, то здесь лучше всего объяснить возникшие изменения за счет образования твердого раствора.

Из свойств твердого раствора лишь некоторые незначительно отклоняются от правила смешения. Так, постоянная решетки в системе серебро — золото становится несколько меньше (0,1%), чем константа серебра и золота (фиг. 36); в других непрерывных рядах твердых растворов атомы упакованы частью несколько плотнее, частью несколько менее плотно, чем это соответствует правилу смешения³. Приблизительно по правилу смешения проходят на фиг. 36 кривые термического расширения и модуля упругости.



Фиг. 36 и 37. Свойства сплавов серебра и золота.

¹ Cp. Lichteneker K., Physik. Z., Bd. 25, S. 193—204, 225—233, 1924.

² Sachs G. u. Weerts J., Z. f. Physik, Bd. 60, S. 481—490, 1930; Bd. 62, S. 473—493, 1930. — Broniewski W. et Wesolowski K., C. R. Acad. Sc., Paris, vol. 194, p. 2047—2049, 1932. — Röhl H., Ann. Physik, (5), Bd. 16, S. 887—906, 1933.

³ Arkel A. E., Physik, vol. 6, p. 64—69, 1926. — Arkel, A. E. u. Basart J., Z. f. Kristallogr., Bd. 68, S. 475—476, 1928. — Burgers W. G. u. Basart J. C., Z. f. Kristallogr., Bd. 75, S. 153—157, 1930. — Stenzel, W. u. Weerts, J., Fest-schrift Siebert, S. 288—299, Hanau, 1931. — Linde I. O., Ann. Physik (5), Bd. 15, S. 249—251, 1932. — Preston, G. D., Phil. Mag., vol. 13, p. 319, 1932. — Owen E. A. u. Pickup L., Z. f. Kristallogr. (A), Bd. 88, S. 116—121, 1934. — Jette R., Amer. inst. min. metallurg. Engr., Techn. Publ., № 560, 1934.

Электро-¹ и теплопроводность² вследствие образования твердого раствора изменяются, напротив, очень сильно (фиг. 36). Часто обе они в сплаве со средней концентрацией падают до небольшой части проводимости его компонентов. Влияние содержания (в атомных процентах) определенного элемента на другой в сплаве тем больше, чем дальше эти оба элемента друг от друга по своей валентности, т. е. чем дальше отстоят их группы в периодической системе³.

В обратном отношении к электропроводности, т. е. аналогично электрическому сопротивлению, изменяются все механические свойства, которые характеризуют сопротивление формоизменению отдельных кристаллов, т. е. твердость и давление истечения⁴, сопротивление разрыву⁵, предел текучести⁶ и т. д.

15. Задержанное фазовое превращение и стабильное состояние

В способном к выделению сплаве мы имеем два предельных состояния. Одно соответствует наличию твердого раствора, устойчивого при высокой температуре, который путем закалки часто может быть зафиксирован и при комнатной температуре. Другое — стабильное при комнатной температуре состояние, в котором твердый раствор соответственно изменил свою концентрацию при выделении другой фазы.

Свойства этих предельных состояний сравнительно хорошо известны. В большинстве случаев в соответствующей области диаграммы состояний мы будем иметь кривые, подобные представленным на фиг. 38. Эта фигура изображает диаграмму состояния бинарной системы, α -твердый раствор которой способен к выделению β -фазы внутри области концентрации от α_0 до α_c . Последующие рассуждения могут целиком относиться и к многокомпонентным системам любого строения, в которых одна из составляющих ведет себя, как вторая составляющая на фиг. 38.

До концентрации α_c эта составляющая непрерывно переходит в твердый раствор. Соответственно с этим свойства сплава изменяются

¹ Cp. Schulze A., Die elektrische und thermische Leitfähigkeit, Bd. 11, 6 der Metallographie v. Cürtler, W., Berlin, 1925.

² Johansson C. H. u. Linde J. O., Ann. Physik (5) Bd. 5, S. 762—792, 1930.

³ Norbury A. L., Trans. Faraday Soc., vol. 7, p. 251, 1921; vol. 19, p. 586—600, 19 4: J. Inst. Met., Lond., vol. 33, p. 91—95, 1 1925. — Hansen M. u. Sachs G., Z. Metallkde., Bd. 20, S. 151—152, 1928. — Linde J. O., Ann. Physik (5), Bd. 10, S. 52—70, 1931; Bd. 14, S. 353—362, 1932; Bd. 15, S. 219—248, 1932, Fraenkel W., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 159—161, 1933.

⁴ Kurnakow N. S. u. Zemezuzny S. F., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 60, S. 1—37, 1930, Bd. 64, S. 149—183, 1909, Jb. Radioaktiv., Bd. 11, S. 1—66, 1914. — Kurnakow N. S. u. Rapke J., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 87, S. 269—282, 1914. — Kurnakow N. S. u. Senkowsky N., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 88, S. 151—160, 1914.

⁵ Geibel, W., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 69, S. 38—46, 1910. — Sterner — Rainer L., Z. f. Metallkde., Bd. 18, S. 143—148, 1926, Wise E. M., Growell W. S. a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 363—412, 1932.

⁶ Rosbaud P. u. Schmid E., Z. f. Physik, Bd. 32, S. 197—225, 1925, Göler u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 55 S. 581—620, 1929, Sachs G. u. Weerts J., Z. f. Physik, Bd. 62, S. 473—493, 1930. — Schmid E., u. Seliger H., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 421—424, 1932. — Oswald E., Z. f. Physik, Bd. 83, S. 55—78, 1934.

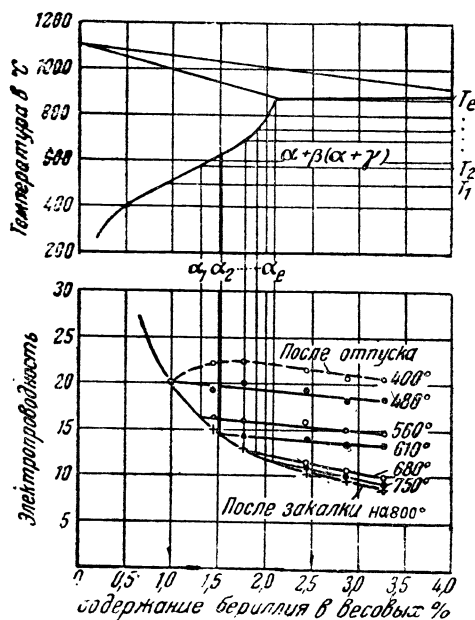
вместе с концентрацией по изложенным в предыдущем разделе правилам. Твердость и электрическое сопротивление растут в большинстве случаев сначала по закону прямой линии, а затем медленнее.

Если удастся путем закалки например температуры T_1 сохранить без распада твердый раствор сплавов с более высокой концентрацией, то свойства таких сплавов изменяются по кривым, которые служат продолжением кривых, соответствующих меньшим концентрациям (фиг. 39). Соответственно высоте температуры закалки T_1 , T_2 и т. д. кривые свойств достигают концентраций α_1 , α_2 и т. д. Верхним пределом является температура T_e при соответственной концентрации α_e , где сплавы с более высокой концентрацией начинают плавиться.

Сплавы, составы которых лежат выше этой границы, гетерогенны вследствие наличия второй составляющей, поэтому их свойства при отсутствии распада твердого раствора соответствуют по правилу смешения свойствам смеси из насыщенного твердого раствора α_1 , α_2 ... α_e и второй составляющей β . Так как эта последняя обычно содержится лишь в небольших количествах, то сплавы с концентрацией более высокой, чем у насыщенного твердого раствора, мало отличаются по своим свойствам от последнего (фиг. 39).

Состояние, стабильное при комнатной температуре, представляет лишь особый случай такой гетерогенной смеси. Здесь твердый раствор имеет минимальную из возможных концентрацию α_0 , и соответственно с этим кривые свойств сплавов, способных к выделению, должны были бы в этом состоянии представлять мало наклонную прямую, сливающуюся при концентрации α_0 с кривой твердого раствора. Такая кривая, однако, обычно невозможна вследствие малой диффузии при комнатной температуре. Даже при значительно более высоких температурах установление равновесия, как это показывает фиг. 39, обычно несовершенно (см. ниже).

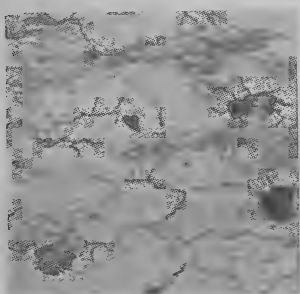
Из диаграммы (фиг. 39) оказывается прежде всего, что самые большие различия в свойствах появляются у границы α_e твердого раствора. Выше этой границы проявляется только добавочное влияние β -фазы, которое, как было уже упомянуто, невелико. Это относится и к воздействиям, связанным с процессом выделения (ср. разд. 20). Соответственно с этим в большинстве сплавов, высокие механические свойства которых вызываются упрочнением вследствие процесса выделения, соответствующая примесь вводится в таком количестве, которое близко к границе α_e предельного насыщения твердого раствора.



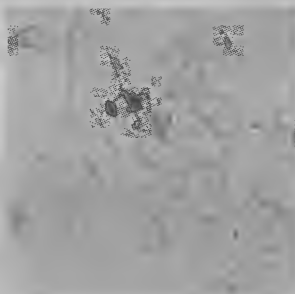
Фиг. 38 и 39. Диаграмма состояния и электропроводности стабилизированных меднобериллиевых сплавов при различных температурах (по опытам Мазинга и Дая).

Предельные состояния не всегда достижимы в сплавах, способных к выделению.

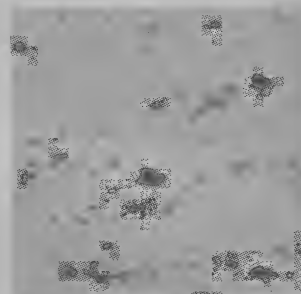
Для установления гомогенного состояния, устойчивого при высокой температуре, требуется нагрев определенной продолжительности. Частицы β -фазы, особенно при грубозернистом литье и при недостаточной горячей механической обработке материала, возникшие вследствие выделения, а являющиеся продуктом внутрикристаллической ликвации и ликвации в слитке, часто настолько велики, что лишь после многодневного отжига при температурах, близких к T_e , они переходят в твердый раствор¹. То же относится и к прокатному материалу, если здесь выделения срослись в грубые кристаллиты вследствие длительной горячей деформации или чрезмерно продолжительного отжига при высоких температурах, лежащих, однако, ниже границы растворимости. Наоборот, мы имеем иной случай тогда, когда выделения при низкой температуре выпадают в очень тонкоизмель-



Фиг. 40. Послековки.



Фиг. 41. Послеотжига, 450°15'.



Фиг. 42. Послеотжига, 450°30'.

Фиг. 40—42. Структура алюминиевого сплава с 9% Mg послековки и отжига. $\times 250$. Травлено тремя частями концентрированного $\text{HNO}_3 + 1$ часть 10%-ного KCrO_4 .

ченном состоянии. Тогда они, как показывает фиг. 40—42 на примере алюминиевого сплава с 10% магния, могут быть снова переведены в раствор, уже после сравнительно короткого нагрева. Если же нагрев недостаточен, то неполная гомогенизация проявляется в уменьшенной эффективности улучшения. Так как уменьшение эффективности улучшения может иметь различные причины (ненормальная концентрация, неправильная закалка или отпуск) и о неполной гомогенизации обычно думают лишь в последнюю очередь, то на этой почве возможны известные затруднения.

Гомогенное состояние, достигнутое при соответствующем нагреве, не всегда может быть сохранено. В некоторых случаях уже при охлаждении, а иногда при вылеживании создаются промежуточные состояния, свойства которых в ослабленной степени соответствуют свойствам, преднамеренно вызванным известными приемами термической обработки. В последнее время было обнаружено, что в сталь² и дру-

¹ Schmid E. u. Siebel G., Z. f. Physik, Bd. 85, S. 36—55, 1933.

² Lewis D., Iron Steel Inst., vol. 119, p. 427—441, 1929. — Davenport E. S. a. Bain E. C., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Iron Steel Div., p. 117—144, 1930. — Hanemann H. u. Wiester H., Archiv. f. Eisenhüttenwesen, Bd. 5, S. 377—382, 1931. — Wiester H., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 276—277, 1932. — Wever F., Z. f. Metallkde Bd. 24, S. 270—276, 1932.

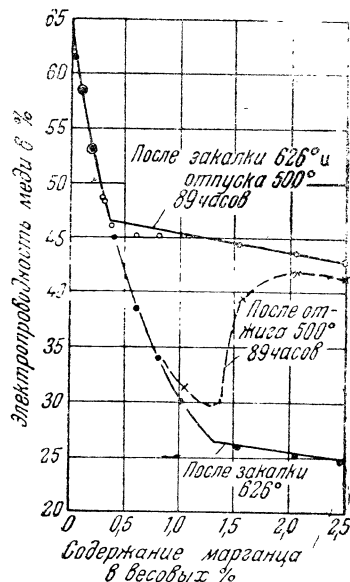
гих сплавах¹ можно сохранять неизменные гомогенные состояния, правда не при комнатной температуре, но во всяком случае внутри определенных областей повышенных температур.

В таких сплавах стремление к изменению состояния при комнатной температуре несмотря на отсутствие возможности диффузии настолько сильно, что изменения наступают скачкообразно. В подобных сплавах при закалке до определенной температуры и выдерживании при ней мы получаем иные изменения, чем при закалке до комнатной температуры и отпуске. У других сплавов диффузия при комнатной температуре настолько еще велика, что изменения происходят постепенно. Эти последние могут быть уничтожены или по крайней мере сильно замедлены путем охлаждения до низких температур. Такой прием весьма употребителен для сохранения мягкости в закаленных дуралюминовых заклепках (ср. разд. 41).

Состояние, стабильное (по диаграмме состояния) при комнатной температуре, у большинства сплавов не устанавливается полностью. Ниже определенной температурной границы, которая только для низкоплавких сплавов свинца, олова, цинка и т. д. лежит вблизи комнатной температуры, процессы выделения обычно приостанавливаются, создавая некоторое промежуточное состояние. Однако, очень часто это ожженное состояние сравнительно мало отличается в отношении некоторых свойств от желаемого стабильного состояния и потому нередко его условно принимают за это последнее.

Практически можно часто получить такое состояние, если производить очень медленное охлаждение с высоких температур, но этот метод менее надежен, чем многочасовой отжиг при соответствующей температуре. Отжиг бывает особенно продуктивен, если при нем исходить из материала с задержанным изменением состояния², так как в этом случае состояние равновесия устанавливается особенно быстро или полно (фиг. 43). Сильное пересыщение твердого раствора при этом значительно повышает выделение.

Идеальное состояние равновесия у большинства сплавов практически не устанавливается даже при сравнительно высоких температурах отпуска. Фиг. 43 показывает это особенно ясно для электропроводности алюминиевомарганцевых сплавов, которые после длительного нагрева при 500° в течение 3½ дней не приходят в состояние



Фиг. 43. Электропроводность сплавов алюминия с марганцем после различной термической обработки (по Диксу, Финку и Виллею).

¹ Smith C. S. a. Lindlieff W. E., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Inst. Met. Div., p. 69—115, 1933. — Wassermann G., Z. f. Metallkde, Bd. 13, S. 133—139, 1934.

² Ageew N., Hansen M. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 66, S. 350—376, 1930. — Dix E. H., Fink W. L. a. Willey L. A., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 335—352, 1933.

равновесия. Из фиг. 43 ясно далее, что наличие кристаллов фазы, способной к выделению, всегда присутствующих в сплавах высокой концентрации, благоприятно для наступления состояния равновесия.

Достижение свойств, соответствующих стабильному состоянию, имеет особое значение для дальнейшей обработки. По общему мнению отожженное состояние наиболее пригодно для этой цели, так как ему свойственна наибольшая пластичность, однако до сих пор неизвестно ничего определенного о том, как надежно оценивать с этой точки зрения тот или иной материал. Во всяком случае по твердости и прочности, которые обычно служат основой для оценки сплава, хрупкие промежуточные состояния могут мало отличаться по сравнению с отожженным состоянием. Более чувствительным критерием для оценки влияния отжига является испытание на загиб, при котором число гибов в обе стороны является мерилем пластичности материала.

Способность выдерживать без разрушения деформации при загибах имеет большое практическое значение.

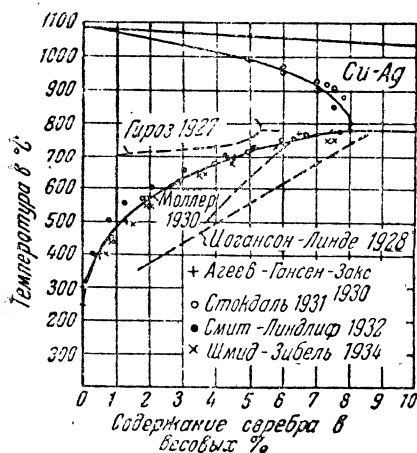
16. Определение границ растворимости

Очень высокие требования, которые часто предъявляются к улучшаемым сплавам, делают необходимым весьма полное изучение всех процессов, происходящих при обработке этих сплавов.

Процесс выделения тесно связан, как уже говорилось в предыдущем разделе, с кривой растворимости в твердом виде на той или иной диаграмме состояния. По этой причине, особенно в последнее десятилетие, соответствующие участки диаграмм состояния многих систем исследовались особенно подробно.

Точное установление кривой растворимости оказалось во многих случаях очень трудным, так как пришлось иметь дело с незначительным колебанием концентраций.

Лишь несколько лет назад мы научились настолько совершенно использовать различные методы исследования, что, например, при изучении кривой растворимости медно-серебряных сплавов получили достаточно однозначные и надежные результаты (фиг. 44).



Фиг. 44. Предел растворимости серебра в меди по различным исследованиям и различными методами.

При пользовании всеми этими методами поступают следующим образом: гомогенизируют различные сплавы при соответствующих температурах, закалывают их и затем исследуют их свойства.

Большинство методов установления границ твердой растворимости применяется при соблюдении вышенамеченной схемы. При этом ряд сплавов отжигается при различных температурах до установления равновесия и в случае необходимости стабилизируется путем закалки. Трудности, которые стоят на пути к достижению стабильного состояния, описаны выше. При определении границы растворимости также

возникают известные затруднения каждый раз, когда приходится устанавливать по структуре границы образования твердого раствора или улавливать начало изменения свойств сплавов.

Ранее применявшееся непосредственное изучение микроструктуры шлифа дает надежные результаты лишь при очень тщательном проведении исследования. Некоторые выделения, особенно при низкой температуре, легко могут ускользнуть от наблюдения. Соответственно с этим нижние части кривых растворимости в большинстве ранее построенных диаграмм состояния очень ненадежны и проходят при слишком высоких концентрациях. Лишь после работы Дикса (Dix), Финка (Fink) и их сотрудников, проведенной на алюминиевых сплавах, микроскопическая техника стала столь совершенной, что кривые растворимости, полученные этим путем, характеризуются наибольшей точностью, которая только может быть достигнута в настоящее время¹.

Путем микроскопического изучения была весьма точно установлена Смитом и Линдлифом (Lindlieff), а также Стокдейлем² (Stockdale) диаграмма состояний серебро — медь (фиг. 44).

Определение границы твердого раствора с помощью исследования физических или механических свойств достигнуто с достаточной точностью также лишь в последнее время. Как показывает фиг. 44, изучение электропроводности является методом исследования особенно пригодным для этой цели³. Для сплавов, которые содержат ферромагнитные составляющие (например медножелезные), магнитное исследование дает особенно точные результаты⁴. Этот метод имеет еще то преимущество, что он применим и при весьма малых количествах выделившихся фаз.

Для определения кривой растворимости, проходящей внутри очень узких границ концентрации, в некоторых случаях Кестером (Köster) был с успехом применен метод химического исследования, состоящий в анализе осадка⁵. Предпосылкой для успеха этого метода является различное поведение в химическом смысле способной к выделению составляющей, когда она находится в твердом растворе или образует какие-либо выделения.

Это имеет место, например, в случае кремнеалюминиевых сплавов и углеродистого железа.

¹ Dix E. H. a. Richardson, Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., vol. 73, p. 560—580, 1926 (Al—Cu). — Dix E. H. a. Heath A. C., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 164—197, 1928 (Al—Si). — Dix E. H. a. Keller F., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 351—372, 1929 (Al—Vg). — Dix E. H., Keller F. a., Graham R. W., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., p. 404—420, 1931 (Al—Mg₂Si). — Dix E. H., Sager G. F. a. Sager B. P., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 119—131, 1932. Fink W. L. a. van Horn K. R., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 132—140, 1932 (Al—Zn). — Fink W. L., a. Freche H. R., Trans. Amer. Inst. min. metallurg., Engr. Inst. Met. Div., p. 325—334, 1933, (Al—Cr). — Dix, E. H., Fink W. L., a. Willy L. A., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 335—352, 1933 (Al—Mn).

² Smith C. S. a. Lindlieff W. E., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., p. 101—118, 1932. — Stockdale D., J. Inst. Met., London, vol. 45, p. 127—155, I, 1931.

³ Johansson C. H. u. Linde J. O., Ann. Physik (5), Bd. 5, S. 762—792, 1930. — Stockdale D., J. Inst. Met. London, vol. 45, p. 127—155, I 1931.

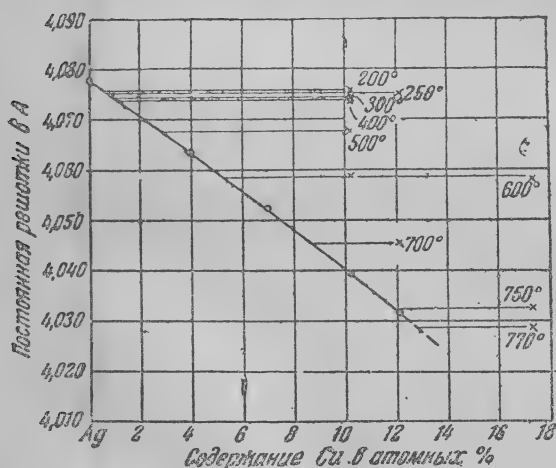
⁴ Tammann G. u. Oelsen W., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 186, S. 257—288, 1930. — Tammann G., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 365—368, 1930.

⁵ Köster W. u. Möller, F., Z. f. Metallkde, Bd. 19, S. 52—57, 1927. — Köster W., Archiv. Eisenhüttenwesen, Jg. 2, S. 503—522, 1928/29.

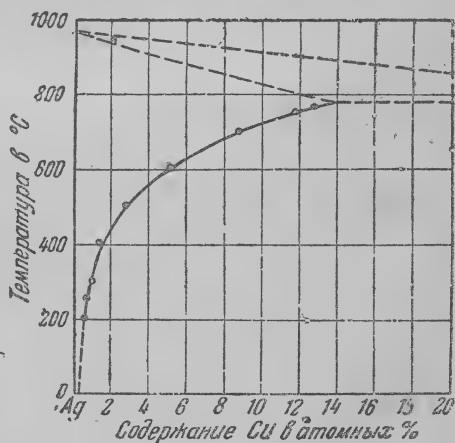
С помощью рентгеновских лучей также принципиально возможно определить выделения¹. Эти последние на рентгеновских снимках дают особые линии, которые могут быть идентифицированы с помощью изготовления рентгенограмм соответствующих фаз. Метод исследова-



Фиг. 45. Прецизионные рентгенограммы медносеребряных сплавов после за-
калки с 770°.



Фиг. 46. Постоянные решетки медносеребряных
сплавов после закалки с различных температур.



Фиг. 47. Растворимость серебра в меди
по рентгеновским снимкам.

ния помощью рентгеновских лучей имеет то преимущество перед дру-
гими, что обнаруживает очень мелкие выделения, которые микроско-
пически невидимы, но тем не менее вызывают изменения в свойствах.

¹ Schmid E. u. Wassermann G., Metallwirtsch., Bd. 7, S. 1329—1335, 1928. — Wassermann G., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 160—162, 1930. — Fink W. L. a. van Horn K. R., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs., Inst. Met. Div., p 132—140, 1932.

С другой стороны, рентгеноинтерференции ясно различимы лишь тогда, когда они образованы значительным количеством выделившейся составляющей, например несколькими процентами от общей массы; поэтому такой метод неприменим для определения границ растворимости.

Напротив, метод рентгеновского исследования, разработанный на принципиально иных основаниях, показал себя очень точным и простым в работе и в настоящее время применяется в большом объеме. Сначала с помощью прецизионных рентгенограмм (Präzisionsaufnahmen), показанных на фиг. 45 для сплавов серебра и меди, на ряде закаленных с высокой температуры сплавов определяют изменение постоянной решетки в зависимости от изменения концентрации (фиг. 46). Затем



Фиг. 48. Прецизионные рентгенограммы медносеребряных сплавов после закалки примерно с 800° и отжига при различных температурах.

гетерогенный сплав закалывают с различных температур и определяют по соответствующим рентгенограммам (фиг. 48) постоянные решетки, а вместе с тем и концентрацию содержащегося в сплаве твердого раствора (фиг. 46). Фиг. 47 изображает полученную таким образом диаграмму состояний.

Уже Вестгрен и его сотрудники показали, что этот метод принципиально вполне пригоден для определения кривых растворимости¹, однако применение его к системам с небольшой областью твердого раствора представляет различные трудности, благодаря чему первые опыты в этом направлении, а также и ряд новейших исследований дали ненадежные результаты².

¹ Öhman E., Z. f. phys. Chem., Bd. 8, S. 81—110, 1930. — Persson E., Z. f. Phys. Chem., Bd. 9, S. 25—42, 1930. — Westgren A., Z. f. Metallkde., Bd. 22, S. 368—373, 1930. — Johansson A. u. Westgren A., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 385—387, 1933.

² Weinbaum O., Z. f. Metallkde., Bd. 21, S. 397—405, 1929. — Wiest P., Z. f. Physik, Bd. 74, S. 225—253, 1932.

При рентгенографическом исследовании изучается только поверхность, на которую падают лучи; ее состав должен быть постоянным и его необходимо точно проанализировать¹. Для установления границ растворимости методом Рентгена хорошо зарекомендовал себя очень простой в работе съемочный аппарат, при котором узкая пленка вставляется перпендикулярно к ходу луча между трубкой и препаратом (Rückstrahlverfahren — Закса — Виртса)². При помощи этого аппарата³ проведено большинство точных и новых определений пределов твердой растворимости. Он оказался очень полезным и для анализа процессов выделения (ср. след. раздел).

Говоря о приложимости прецизионных методов рентгеноанализа, нужно заметить, что при низких температурах они значительно удобнее других методов. Характер и величина выделений здесь не влияют на определение, а применение высоких концентраций ведет к установлению равновесия при значительно более низких температурах, чем это возможно в случае мало пересыщенных сплавов, какие обычно употребляются для микроскопического исследования. При высоких температурах, напротив, рентгеновский метод, вероятно, менее надежен, так как температура поверхности легко может несколько понизиться по сравнению с номинальной, и химический состав ее может стать изменчивым.

В общем при самых различных методах, если только они применяются критически и с достаточной точностью, мы приходим практически к одинаковым результатам, как это показано на фиг. 44 для диаграммы состояния медносеребряных сплавов.

В последнее время, как следствие опытов над монокристаллами, поднимался вопрос, зависят ли граница растворимости и постоянная решетки твердого раствора от величины зерна и степени деформации⁴. Последние работы в этом направлении показывают, что другие искажающие факторы, как например ликвация в кристаллах, изготовленных из расплава, и внутренние напряжения, вызванные закалкой, могут затемнять влияние величины зерна.

¹ Ageew N. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 63, S. 293—303, 1930. — Schmid E. u. Siebel G., Z. f. Physik, Bd. 85, S. 36—55.

² Sachs G. u. Weerts J., Z. f. Physik, Bd. 60, S. 481—490, 1930. — Weerts J., Z. f. Metallkde., Bd. 24, S. 138—141, 1932. — Wever F. u. Möller H., Mitt. Kais.-Wilh. Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, Bd. 15, S. 59—69, 1933.

³ Ageew N. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 63, S. 293—303, 1930. — Ageew N. Hansen M. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 66, S. 350—376, 1930. — Schmid E. u. Siebel G., Metallwirtsch. Bd. 10, S. 923—925, 1931. Z. f. Metallkde., Bd. 23, S. 202—204, 1931; Z. f. Physik, Bd. 85, S. 36—55, 1933. — Bernal J. D. a. Megaw H. G. J. Inst. Met., London, vol. 45, p. 149—153, I, 1931. — Stenzel W. u. Weerts J. Festschrift Siebert, S. 300—308, Hanau 1931; Metallwirtsch., Bd. 12, S. 353—356, 369—374, 1933. — Schmid E. u. Seliger H., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 409—411, 421—423, 1932. — Boas W., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 603—604, 1932. — Megaw H. D., Phil. Mag. (7), vol. 14, p. 130—142, 1932. — Obinata J. u. Schmid E., Metallwirtsch. Bd. 12, S. 101—103, 1933. — Tanimura H. u. Wassermann G., Z. f. Metallkde., Bd. 25, S. 179—181, 1933. — Obinata J. u. Wassermann G., Naturwiss., Bd. 21, S. 382—385, 1933. — Hansen M. u. Stenzel W., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 539—542, 1933. — Schmid E. u. Wassermann G., Z. f. Metallkde., Bd. 26, S. 145—150, 1934.

⁴ Wiest P., Z. f. Physik, Bd. 74, S. 225—253, 1932, Bd. 31, S. 121—128, 1933. — Schmid E. u. Siebel G., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 635, 1932., Z. f. Physik, Bd. 85, S. 36—55, 1933. — Philips A. u. Brick M. R., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 161—162, 1933; Amer., Inst. min. metallurg. Engr., Techn. Publ., N. 563, 1934.

17. Процесс выделения

Исчерпывающее изучение процессов выделения могло бы принести результаты, имеющие весьма большое значение.

К сожалению, углубленное изучение процессов выделения в настоящее время возможно лишь с помощью рентгеновских методов, отнимающих много времени и приводящих иногда к результатам, трудно поддающимся расшифровке.

Выделения при низких температурах настолько тонкозернисты, что природа их, даже при значительном их количестве, не может быть установлена хотя бы и рентгенографическим путем. В этих случаях процесс выделения, как правило, уже прошел стадии, интересующие нас в наибольшей степени. Так, в углеродистой стали углерод в мартенситном состоянии выделяется уже при температуре ниже 100° , причем до сих пор не удалось точно установить его наличие и форму, в которой он присутствует¹.

Лишь при температуре выше 300° можно рентгенографически установить наличие собственно цемента Fe_3C .

Установление микроскопическим путем выделений на более ранней стадии совершенно неосуществимо, так как пользование обычным и даже ультрафиолетовым светом позволяет различать лишь гораздо более крупные кристаллы по сравнению с теми, которые улавливаются рентгеновскими лучами. Рентгеноанализ, примененный для установления количества и концентрации твердого раствора, открывает, кроме того, известный путь к пониманию сущности процесса выделения.

В алюминиевых сплавах типа дуралюмина выделения могут быть установлены как с помощью микроскопа, так и рентгена лишь после длительного отпуска в первом случае при 200° , а во втором при 150° ². Технически наиболее ценные изменения свойств протекают уже при комнатной температуре. При процессе выделения постоянная решетка изменяется очень мало; это изменение даже совсем ускользало от наблюдений прежних исследователей³. С помощью прецизионных методов можно, однако, очень хорошо проследить выделение⁴. Посредством изготовления рентгеновских снимков (из них некоторые изображены на фиг. 49) можно наблюдать (см. фиг. 60), что при соответствующей температуре отпуска твердый раствор постепенно и неравномерно беднеет медью и через некоторое время достигает предельной концентрации.

Линии рентгенограмм расширяются (размываются) еще вследствие искажений решетки (внутренние напряжения), которые медленно

¹ Kurdjumow G. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 64, S. 325—343, 1930. — Lange H., Mitt. Kais. Wilh. Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, Bd. 15, S. 263—269, 1933.

² Dix E. H. a. Richardson H. H., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. vol. 73, p. 560—580, 1926. — Schmid E. u. Wassermann G., Metallwirtsch., Bd. 7, S. 1329—1335, 1928.

Последние работы W. Fink'a по вопросу о механизме старения алюминиево-медных сплавов, опубликованные им в 1937 г., показали, что классическим методом металлографического анализа при соответствующем его применении можно обнаружить выделения медь содержащей составляющей при значительно более низких т-рах.

См. Trans. Amer. Inst. min. met., Engr. Inst. Met. Div. 1937.

Прим. ред.

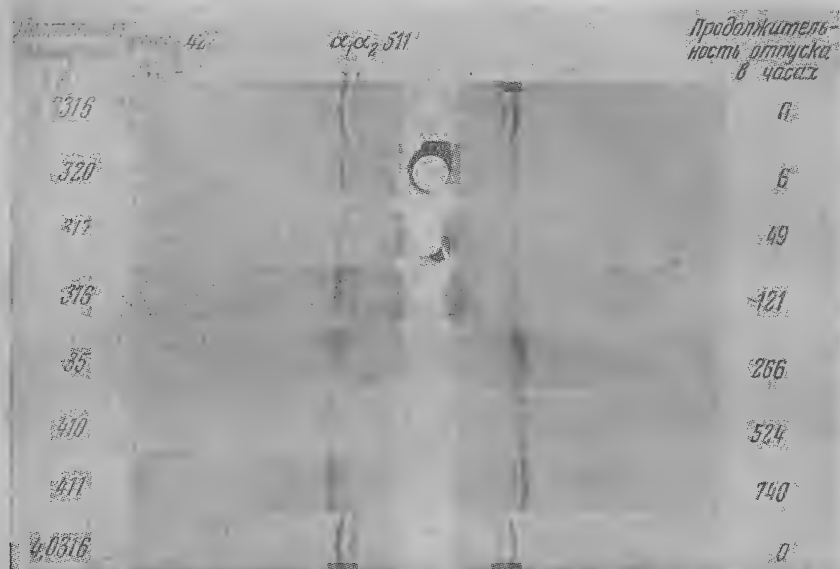
³ Seljakow N. g., Rev. Metallurg., vol. 21, p. 528, 1924.

⁴ Goler u. Sachs G., Metallwirtsch., Bd. 8, S. 671—680, 1929. — Gayler M. L. V. u. Preston G. D., J. Inst. Met., London, vol. 48, p. 197—219, 1932. — Schmid E. u. Wassermann G., Metallwirtsch., Bd. 9, S. 421—424, 1930. — Stenzel W. u. Weerts J., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 353—356, 1933.

исчезают лишь после длительного отпуска. Процесс выделения для сплава с 4,3% Cu (без магния) протекает при различных температурах соответственно фиг. 60. При этом оказывается, что при комнатной температуре не наблюдается никаких выделений и что они появляются лишь (начиная со 100°) после продолжительного отпуска.

Весьма сходно ведут себя и содержащие магний алюминиймедные сплавы. В алюминиевых сплавах, улучшение которых основывается на наличии фазы $MgZn_2$, эта последняя выделяется уже при обычном вылеживании¹.

Упрочнение этих сплавов, следовательно, протекает не по схеме естественного старения дуралюмина при комнатной темпе-



Фиг. 49. Прецизионные рентгенограммы медноалюминиевого сплава с 4,3% Cu после закалки с 530° и отпуска при 150° (по Штенцелю и Виртсу).

ратуре, а по схеме искусственного старения или старения при повышенных температурах, свойственного лишенным магния медноалюминиевым сплавам (ср. разд. 39).

Интересно, что процесс выделения у содержащих медь серебряных сплавов, а также у содержащих серебро медных сплавов протекает совершенно иначе, чем у сплавов алюминия². Здесь выделение делается заметным на рентгеновских снимках благодаря тому (фиг. 50), что сразу же выступают линии, соответствующие предельной стабильной концентрации. Следовательно, здесь местами наступает полное обеднение медью, в то время как остаток еще пересыщен ею. Микроскопическим путем можно соответственно установить, что внутри кристалла образовались резко ограниченные области³.

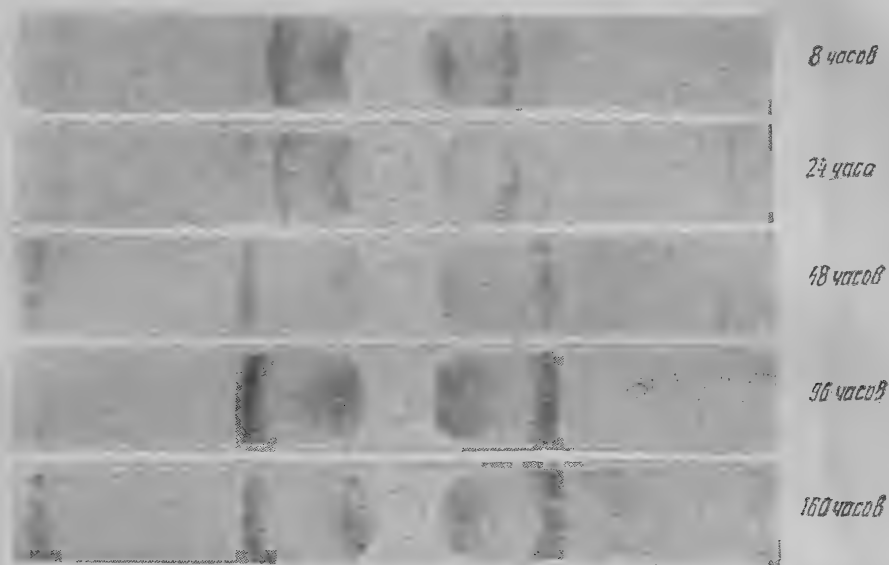
¹ Wassermann G., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 158—160; 160—162, 1930.

² Ageew N., Hansen M. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 66, S. 350—376, 1930. — Wiest P., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 47—48, 1933. — O'Neil H. a. Farnham G. S., J. Inst. Met., London, vol. 52, p. 75—84, II, 1933.

³ Smith C. F., a. Lindlief W. E., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Inst. Met. Div., p. 101—118, 1932.

В монокристаллах выделение идет не скачками, а непрерывно¹.

Подобно выделению меди из медносеребряных сплавов идет выделение углерода из тетрагональной промежуточной решетки железо-углеродистых сплавов, однако здесь скачкообразные и непрерывные изменения концентрации как будто налагаются друг на друга². Из рентгеновских снимков, изображенных на фиг. 49 и 50, можно определить концентрацию и соотношение количеств образующихся здесь фаз. Они непосредственно показывают количество выделившейся фазы; напротив, о том, как изменяется форма и распределение выделений по мере их выпадения, мы знаем лишь в самых общих чертах.



Фиг. 50. Процесс выделения в медносеребряном сплаве с 6,3 весовых % Cu после закалки с 800° и отпуска при 200°.

Расплывчатость линий рентгенограммы на фиг. 49 и 50 может происходить из-за колебаний в концентрации или от внутренних напряжений; в большинстве случаев здесь совмещаются обе причины. Для следующих наших рассуждений эта неопределенность не имеет, однако, особого значения.

Фиг. 60 изображает изменения решетки или количества выделившейся фазы в зависимости от продолжительности отпуска алюминиевого сплава с 4,3% Cu, а фиг. 51 показывает то же для серебряного сплава с 6% Cu при различных температурах. Судя по обеим фигурам, скорость процесса выделения при высоких температурах сравнительно мало зависит от этих последних, при низких же температурах подобная зависимость, напротив, сильна. Меньшее пересыщение

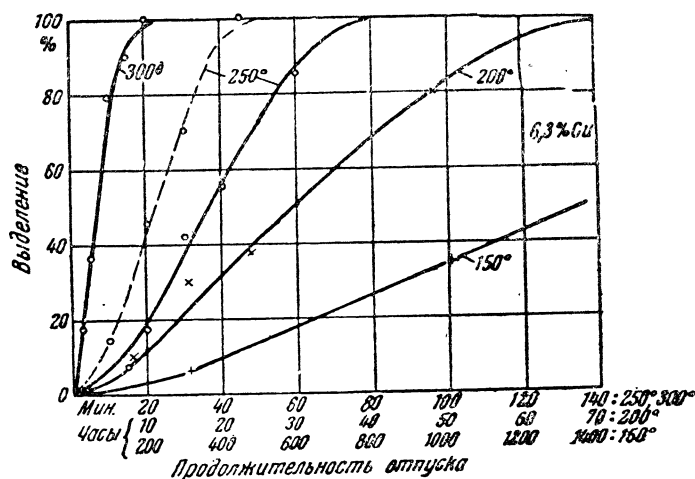
¹ Wiest. P., Z. f. Physik, Bd. 74, S. 225—253, 1932; Metallwirtsch., Bd. 12, S. 47—48, 1933.

² Kurdjumow G. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 64, S. 325—343, 1930. Подобные наблюдения сделаны в последнее время на магниевых сплавах. Schmid E. u. Siebel G., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 765—768, 1934. При монокристаллах выделение, однако, идет непрерывно и равномерно.

при высокой температуре, т. е. меньшая разница концентраций между пересыщенными и стабильным твердым раствором при этом не играет роли. Процесс выделения, следовательно, с уменьшением температуры быстро замирает.

С увеличением концентрации скорость выделения увеличивается до тех пор, пока соответствующая составляющая при температуре гомогенизации еще переходит в твердый раствор. Каких-либо исследований по уточнению этой зависимости как будто еще не имеется. Если граница растворимости превзойдена, то скорость выделения, судя по опытам над медносеребряными сплавами, изменяется лишь незначительно¹.

На алюминиймагниевого сплавах установлены еще своеобразные явления при изменении температуры отпуска. Если выделение в них



Фиг. 51. Определенное рентгенографическим путем выделение меди из медноалюминиевого сплава с 6,3 весовых % Cu после закалки с 800° и отпуска.

начинается при очень высокой температуре, почти под самой границей растворимости, то этим тормозится стремление к выделению при низких температурах². Это имеет известное практическое значение для противокоррозионной устойчивости таких сплавов (ср. разд. 43).

18. Процессы, происходящие в твердом растворе перед выделением

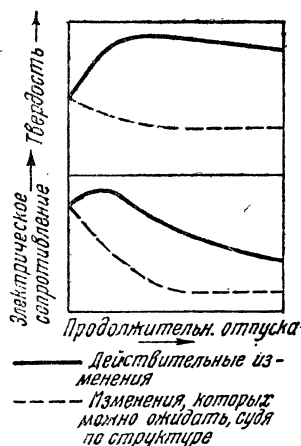
Изменения свойств упрочняемых сплавов во всех исследованных до сих пор случаях очень сложны и в значительной мере зависят от особых условий, в которых протекает процесс улучшения. Если мы проследим какое-нибудь свойство закаленного сплава при температуре, при которой наступает изменение этого свойства, то в большинстве случаев мы обнаружим, как показывает фиг. 52, что названное изме-

¹ Ageew N. M., Hansen u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 66, S. 350—376, 1930.

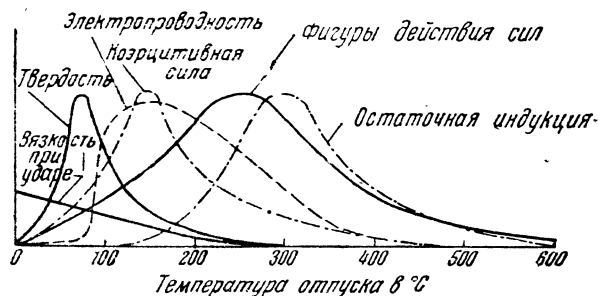
² Schmid W., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 257, 1933.

нение не бывает однозначным и не дает плавного перехода от свойств твердого раствора к свойствам гетерогенной смеси. Наоборот, на процесс однозначного, плавного изменения накладывается процесс аномальных изменений свойств (фиг. 52), из которых особый технический интерес представляют резкое повышение твердости и сопротивления разрыву. Необходимо отметить также наблюдаемое во многих случаях начальное повышение электросопротивления вместо ожидаемого снижения¹.

Кривая этих аномалий в высшей степени интересна. Если мы будем в состоянии, как например в случае азотированного железа, проследить за несколькими свойствами, имеющими в начальном и конечном состояниях приблизительно одинаковые значения, то мы установим (фиг. 53), что каждое из них изменяется по разным законам². Кроме того, картина меняется с изменением температуры или других факторов.



Фиг. 52. Нормальные и аномальные изменения свойств при процессах выделения.



Фиг. 53. Схематическое изображение изменений свойств при отпуске железа, содержащего азот (по Эйлендеру, Фри и Готтвальду).

По современным представлениям объясняется это тем, что превращение пересыщенного фиксированного закалкой твердого раствора в гетерогенную смесь проходит при отпуске особые промежуточные стадии и притом, очевидно, каждый раз по-новому в зависимости от предварительной обработки, температуры отпуска и т. п.

В самом начале систематического исследования процесса выделения его рассматривали как сравнительно простой процесс. После того как Мерика, Вальтенберг и Скотт установили, что упрочнение наступает только тогда, когда диаграмма состояния указывает на возможность процесса выделения, представилось весьма заманчивым объяс-

¹ Fraenkel W. u. Scheuer E., Z. f. Metallkde, Bd. 14, S. 49—58, 111—118, 1922. — Konno S., Sc. Rep. Tohoku Univ., vol. 11, p. 269—294, 1922. — Dahl O., Z. f. Metallkde, Bd. 20, S. 22—24, 1928, Bd. 24, S. 277—281, 1932. — Masing G. u. Dahl O., Wissensch. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 8/1, S. 126—141, 1929. — Kokubo S. a. Honda K., Sc. Rep. Tohoku Univ., vol. 19, p. 365—409, 1930. — Kokubo S., Sc. Rep. Tohoku Univ., vol. 20, p. 268—298, 1931. — Meyer H., Z. f. Physik, Bd. 76, S. 268—280, 1932. — Sykes W. P., Trans. Amer. Soc. Stl. Treatm., vol. 21, p. 293—302, 1933; Trans. Amer. Soc. Metals, vol. 22, p. 525—528, 1934.

² Köster W., Z. f. anorg. allg. Chemie, Bd. 179, S. 297—308, 1929; Z. f. Metallkde., Bd. 22, S. 289—296, 1930. — Eilender, Fry W. A., Gottwald A., Stahl u. Eisen, Bd. 54, S. 554—564, 1934.

нить наличием и свойствами выделившихся частиц все особые изменения свойств¹. Однако для того чтобы объяснить все закономерности, выявляемые, например, на фиг. 53, с первых же шагов появилась необходимость приписать особые функции частицам выделяющейся фазы, их величине, количеству, а затем также и распределению. Например, собственно процесс упрочнения, который в качестве первой из аномалий (фиг. 53), как правило, появляется при отпуске, объяснялся присутствием особо тонких высокодисперсных выделений.

Представление о критической дисперсии господствовало долгое время, хотя ряд явлений, имеющих практическое значение, особенно при улучшении дуралюмина, не мог быть им объяснен. Френкель² и Хонда³ неоднократно указывали, что упрочнение дуралюмина при комнатной температуре связано с повышением электрического сопротивления (ср. фиг. 60) вместо ожидаемого уменьшения его. Лишь при более высоких температурах наступает ожидаемое падение. Аналогично ведет себя, в особенности судя по исследованиям Портевена (Portevin) и Шевенара (Chevenard), объем, уменьшающийся при комнатной температуре и вопреки всяким ожиданиям также увеличивающийся лишь при более высоких температурах⁴. Соответственно с этим для дуралюмина было установлено и рентгенографическим путем небольшое сжатие решетки после упрочнения вместо расширения ее при выделении⁵.

Наконец, и противокоррозионная устойчивость содержащих медь алюминиевых сплавов мало меняется от упрочнения при комнатной температуре, в то время как выделения, наблюдаемые при более высокой температуре отпуска, значительно снижают ее, что будет подробнее описано в следующем разделе. Поэтому еще Френкелем неоднократно подчеркивалось, что собственно упрочнение алюминия основывается на процессах внутри твердого раствора, которые он рассматривает как образование химического соединения. Путем прецизионного рентгеноанализа (ср. фиг. 49 и 50) установлено, что выделения, как такового, во время упрочнения сплавов типа дуралюмина не происходит⁶. Дальнейшие исследования рентгеном, проведенные Хенгстенбер-

¹ Merica P. D., Waltenberg R. G. a. Scott H., Sc. Pap. Bur. Stand. № 347, 1919. — Merica P. D., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div. p. 13—54, 1932, Jeffries Z. a. Arscher R. S., Chem. met. Engr. vol. 24, p. 1057—1067, 1921. — Meissner K. L., Z. f. Metallkde, Bd. 17, S. 77—84, 1925, Z. VDI, Bd. 70, S. 391—400, 1926. Masing G., Z. f. Elektrochem., Bd. 37, S. 414—428, 1931.

² Fränkel W., Z. f. Metallkde, Bd. 12, S. 427—430, 1920, Bd. 18, S. 180—192, 1926, Bd. 22, S. 84—89, 1930. Fränkel W. u. Seng R., Z. f. Metallkde, Bd. 12, S. 225—237, 1920, Fränkel W. u. Scheuer E., Z. f. Metallkde, Bd. 14, S. 49—58, 111—118, 1922, Fränkel W. u. Marx L., Z. f. Metallkde, Bd. 21, S. 2—6, 1929.

³ Honda K., Chem. met. Engr., vol. 25, p. 1001, 1921, Konno S., Sc. Rep. Tohoku Univ., vol. 11, p. 269—294, 1926. — Kokubo S. a. Honda K., Sc. Rep. Tohoku Univ., vol. 24, p. 365—409, 1930.

⁴ Chevenard P. et Portevin A. C. R. Acad. Sc., Paris, Bd. 186, n. 144—146, 1928. — Chevenard P. A., Portevin A. M. a. Wachet X. F., J. Inst. Met., London, Bd. 42, S. 337—373, II, 1929. — Portevin A. et Chevenard P., Rev. Metallurg., Bd. 27, S. 412—435, 1930. — Gayler M. L. V. a. Preston G. D., J. Inst. Met., London, Bd. 41, S. 191—247, I, 1929. — Kokubo S. a. Honda K., Sc. Rep. Tohoku Univ., Bd. 24, S. 365—409, 1930.

⁵ Schmid E. u. Wassermann G., Metallwirtsch., Bd. 9, S. 421—425, 1930.

⁶ Göler u. Sachs G. Metallwirtsch, Bd. 8, S. 671—680, 1929, — Gayler M. L. V., a. Preston G. D., J. Inst. Met., London, vol. 41, p. 191—247, 1929, vol. 48, p. 197—219, 1932. — Schmid E. u. Wassermann G., Metallwirtsch., Bd. 9, S. 421—425, 1930. — Stenzel W. u. Weerts J., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 353—356, 369—374, 1933.

том и Вассерманом, вскрыли, наконец, изменения в интенсивности линий рентгенограммы, вызванные улучшением¹. Эти последние можно объяснить изменением в расположении атомов меди, ведущим к некоторому их упорядочению.

Современное общепринятое мнение на этот счет склоняется вследствие этого к объяснению улучшения дуралюмина за счет процессов, происходящих внутри твердого раствора, которые нужно рассматривать как подготовку к выделению². При этом следует предполагать местное скопление нескольких атомных групп в соотношении, свойственном данной выделяющейся фазе (например $\text{CuAl}_2 = 1\text{Cu} : 2\text{Al}$)³.

При других улучшаемых сплавах теория простого выделения наталкивалась на меньшие трудности, чем в случае алюминиевых сплавов. Объясняется это прежде всего тем, что и собственно выделение при высоких температурах имеет своим следствием совершенно такие же изменения механических свойств, как и улучшение дуралюмина. Это может иметь место даже в алюминиевых сплавах, однако точные исследования вскрыли в обоих случаях важные различия⁴ (ср. разд. 21). Так, в случае собственно улучшения дуралюмина или старения при комнатных температурах пластичность, характеризуемая, например, удлинением или сужением при испытании на разрыв, остается сравнительно высокой. Старение при повышенных температурах, наоборот, уменьшает пластичность, увеличивая одновременно предел текучести. Были найдены некоторые другие сплавы, у которых улучшение также сильно опережало выделение, как и у дуралюмина. Например у кремне-никелевых сплавов, открытых Далем (Dahl)⁵ путем изучения магнитных изменений, встречающихся у сплавов с ферромагнитными составляющими, можно обнаружить упрочнение значительно ранее, чем выделение⁶. И даже в системах, которые, как например система медь — серебро, обязаны своими свойствами главным образом обычному процессу выделения, наблюдаются эффекты упрочнения, которые указывают на сложные процессы подготовки⁷. В магниевых и алюминий-магниевых сплавах, однако, явления упрочнения по Шмиду (Schmid) и Зибелю (Siebel) следует относить за счет действительного выделения⁸.

В кругах специалистов уже давно дискутируется вопрос о том, следует ли происходящие внутри твердого раствора процессы отличать как особое явление от собственно процессов выделения. Несомненно

¹ Hengstenberg J. u. Wassermann G., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 114—117, 1931. — Ader H. u. Gerlach N., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 871—873, 1934.

² Göler u. Sachs G., Metallwirtsch., Bd. 8, S. 671—680, 1929. — Kokubo S. a. Honda K., Sc. Rep. Tohoku Univ., vol. 24, p. 365—409, 1930. — Tammann G., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 365—368, 1930. — Gayler M. L. V. a. Preston G. D., J. Inst. Met., London, vol. 48, p. 337—373, II, 1932.

³ Gürtler W., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 78—84, 1930. — Merica P. D., Trans. Amer. Inst. min. metallurg., Engr., Inst. Met. Div., p. 13—54, 1932.

⁴ Göler u. Sachs G., Metallwirtsch., Bd. 8, S. 671—680, 1929. Stenzel W. u. Weerts J., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 353—356, 369—374, 1933. — O'Neill H., Phil. Mag. (7) vol. 16, p. 913—929, 1933.

⁵ Dahl O. u. Schwartz N., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 277—279, 1932. — Dahl O., Z. f. Met., Bd. 24, S. 277—281, 1932.

⁶ Kussman A. u. Scharnow B., Z. f. Physik, Bd. 54, S. 1—15, 1929; Z. f. anorg. allg. Chem., B1. 186, S. 257—288, 1930. — Tammann G., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 365—368, 1930. — Steinhaus W. u. Kumann A. Physik. Z., Bd. 35, S. 377—382, 1934.

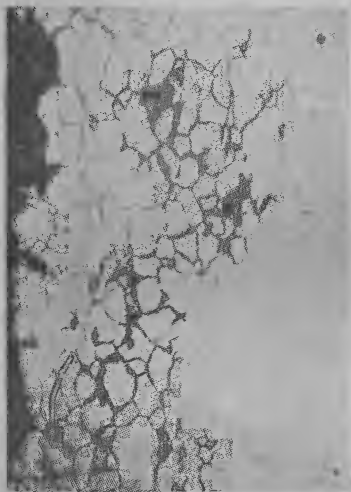
⁷ Ageew, Hansen N. M. u. Sachs G., Z. f. Physik, B1. 66, S. 350—376, 1930.

⁸ Schmid E. u. Siebel G., Metallwirtsch. Bd. 13, S. 765—768, 1934.

процессы, происходящие в твердом растворе, являются подготовкой к выделению, т. е. в известной мере представляют ранние стадии процесса выделения. С другой стороны, при изменениях в твердом растворе отсутствуют важнейшие признаки гетерогенного состояния, в особенности характерно здесь отсутствие заметно выраженной второй фазы. И так как это сильно отражается на ряде свойств, то является целесообразным четко отделить процессы упорядочения в твердом растворе от собственно выделения как особого процесса (в гомогенной фазе). Так, противокоррозионная устойчивость скорее улучшается благодаря процессу упорядочения, в то время как первые, особо тонкие выделения оказывают на нее резко ухудшающее действие, как это будет показано в следующем разделе.

Различная зависимость отдельных свойств сплава от процесса выделения объясняется, следовательно, тем, что на некоторые свойства влияет лишь присутствие действительных выделений, в то время как другие зависят от процессов подготовки к выделению внутри твердого раствора, а также от сопутствующих этим процессом явлений, в особенности от возникновения внутренних напряжений.

Сложность процессов, протекающих в способном к старению сплаве, характеризуется еще и выделениями тепла, наблюдаемыми при нагреве¹.



Фиг. 54. Интеркристаллитная коррозия проволоки из медно-алюминиевого сплава. $\times 160$.
Не травлено.

19. Интеркристаллитная коррозия

Очень важным явлением, связанным с процессом выделения, является интеркристаллитная или межкристаллитная коррозия.

Среди разнообразных форм разрушения материала при воздействии химически активных веществ, межкристаллитная коррозия является самой опасной. При межкристаллитной коррозии разрушение идет, как это показывает фиг. 54 на примере алюминированного медного сплава, вдоль границ зерен и достигает значительных размеров, часто не проявляясь внешне и не вызывая потерь в весе (фиг. 55). Зато всякий случай интеркристаллитной коррозии сопровождается резким падением прочности, еще более резким падением удлинения и ухудшением пробы на загиб. Восстановление прежних свойств у подвергшихся межкристаллитной коррозии изделий невозможно. Устранение склонности к такого рода коррозии у еще незатронутого металла также или совершенно невозможно, или достижимо только с помощью очень сложной термической обработки.

¹ Merica P. D., Waltenberg u. Scott. Sc. Pap. Bur. Stand., № 347, 1919. — Gayler M. L. V., J. Inst. Met., London, v. 28, p. 213—252, II, 1922. — Kokubo S. a. Honda K., Sc. Rep. Tohoku Univ., vol. 19, p. 365—409, 1930. — Kokubo S., Sc. Rep. Tohoku Univ., v. 20, p. 268—298, 1931. — Fraenkel W. Metallwirtsch., v. 12, p. 583—585, 1933.

Причина интеркристаллитной коррозии выяснена далеко не во всех случаях. Например интеркристаллитная коррозия часто наступает в очень чистом свинце после воздействия на него серной кислоты. Так как чистый свинец, как правило, очень грубозернист, то можно предположить, что на границах зерен скопляются известные загрязнения, которые и вызывают коррозию.

В обыкновенном дуралюмине, который вылеживается при комнатной температуре, не наблюдается никаких выделений (ср. разд. 18). Соответственно с этим он имеет сравнительно высокую устойчивость против коррозии, которая (устойчивость) по мере его упрочнения скорее увеличивается. Если же улучшение его недостаточно полно или он искусственно стареет при температурах выше 100° , то с началом выделения появляется склонность к межкристаллитной коррозии¹. Она выражается в сильном падении сопротивления разрыву и удлинению при воздействии морской воды (ср. фиг. 124). Это означает такое сильное ухудшение качества материала, что искусственно состаренный дуралюмин (супердуралюмин) не получил распространения несмотря на высокую прочность и удлинение (ср. разд. 42). Если же отпуск производится при еще более высоких температурах, например при температуре выше 150° , то межкристаллитной коррозии снова не наблюдается. В таком случае сплавы, хотя и менее устойчивы против коррозии, чем естественно состаренный дуралюмин, но эта неустойчивость далеко не имеет такой опасной формы, как после упрочнения при несколько более низких температурах. Механические свойства при старении выше 150° , однако, не настолько высоки, чтобы оправдать применение этого материала.

Совершенно аналогичное положение в отношении противокоррозионной устойчивости занимают медноалюминиевые сплавы, лишенные магния². Так как они обладают после искусственного старения высокими механическими свойствами и межкристаллитная коррозия ясно проявляется в них лишь после многолетнего употребления, то эти сплавы часто применяются для замены дуралюмина. После длительного употребления, особенно вблизи моря, у этих сплавов наблюдается сильная коррозия, в соединении с хрупкостью и явлениями растрескивания. До сих пор неизвестно средство против межкристаллитной коррозии этих сплавов.

Алюминиемагниевые сплавы, обычно очень устойчивые против коррозии, расслаиваются при воздействии морской воды³. Это явление по всей вероятности следует объяснить также межкристаллитной коррозией (ср. разд. 43). Межкристаллитная коррозия часто имеет место в магниевых сплавах (электронах)⁴. Наиболее слабым местом этих сплавов, которые представляют большой интерес вследствие их малого удельного веса, простоты и надежности технологии, является их малая устойчивость против коррозии. За исключением магниевомарганцевых сплавов (1,5 Mn), обладающих лишь небольшой сравни-

¹ Rawdon H. S., Proc. Amer. Soc. Test. Mat. vol. 29 II, p. 314—338, 1929. — Brenner P., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 348—355, 1930. — Meissner K. L., J. Inst. Met., London, vol. 45, p. 187—208, 1931—I. — Sidery A. T., Lewis K. a. Sutton H., J. Inst. Met., London, v. 48, p. 165—186, 1932, I. — Mann H., Korrosion u. Metallschutz, Bd. 9, S. 141—150, 169—178, 1933.

² Brenner P., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 348—356, 1930, Bd. 24, S. 145—151, 1932. — Mann H., Korrosion u. Metallschutz, Bd. 9, S. 141—150, 169—178, 1933.

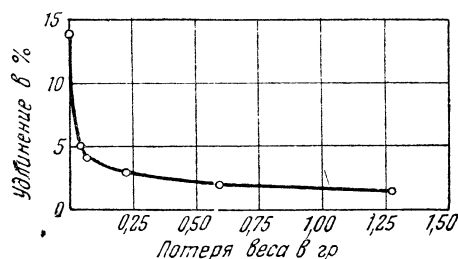
³ Brenner P., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 252—258, 1933.

⁴ Sutton H., J. Inst. Met., London, vol. 52, p. 89—90, II, 1933.

тельно прочностью, обычные электроны с алюминием (ср. разд. 44) при коррозии в соленой воде очень скоро теряют удлинение¹. От этого не спасает даже признанная наилучшей защита поверхности путем обработки селеном или хроматом калия. Фиг. 55 показывает, насколько сильно уменьшается удлинение даже при самой незначительной потере в весе.

Хотя магниевые сплавы (электроны) и не принадлежат к действительно упрочняемым сплавам, в них имеется основное условие для улучшения, так как растворимость всех употребляющихся присадок — марганца, алюминия и цинка — сильно растет с увеличением температуры², поэтому и здесь следует допустить, что их сильная коррозия зависит от выделений. Средства борьбы против этого вида коррозии до сих пор не найдены.

Наиболее широко известный случай межкристаллитной коррозии мы имеем в аустенитных хромоникелевых сталях, в особенности в широко применяемой стали V2A или 18/8 (18% Cr и 8% Ni)³ (ср. разд. 62). Эти стали в их нормальном виде должны состоять по возможности только из гомогенных кристаллов аустенита. Но так как их невозможно изготовить свободными от углерода, то отпуск, который происходит при сварке в зонах, прилегающих к сварочному шву, вызывает выделение хромсодержащих карбидов, преимущественно по границам зерен. Повидимому, обычная термическая обработка де-



Фиг. 55. Потеря удлинения и веса при коррозии поверхностно-защищенного листа из электрона (по Бенгоу и Уитби).

невых, богатых углеродом, сортов стали не всегда оказывается достаточно действенной, так как в некоторых случаях наряду с умеренной общей коррозией появляется коррозия межкристаллитная. Для того чтобы воспрепятствовать этой последней, можно действовать различными путями⁴. — Во-первых, можно задержать выделение, уменьшая содержание углерода или вводя присадки, связывающие углерод (например титан). Во-вторых, можно способствовать выделению и выделившиеся частицы карбидов перевести с помощью рекристаллизации в безвредную форму.

Практически очень важный случай межкристаллитной коррозии мы встречаем в цинковом шприцлитье, содержащем алюминий (ср. разд. 65). Если этот материал долгое время находится в употреблении, особенно в теплой и влажной атмосфере (тропики), то часто наблю-

¹ Bengough G. D. a. Whitby L., J. Inst. Met., London, vol. 52, p. 85—91, 1933, II.

² Schmid E. u. Siebel G., Metallwirtsch., Bd. 10, S. 923—925, 1931. — Schmid E. u. Soliger H. Metallwirtsch., Bd. 11, S. 409—411, 421—424, 1932.

³ Strauss, Schottky B. H. u. J. Hinnüber, Z. f. anorg. allg. Chem. Bd. 188, S. 309—324, 1930. — Schmid M. u. Jungwirth O., Korrosion u. Metallschutz, Bd. 9, S. 293—302, 1933. — Hessenbruch W. u. Horst E., Testschrift Vacuumschmelze, S. 233—246, 1933.

⁴ Cp. Houdremont E. u. Schafmeister P., Archiv f. Eisenhüttenwesen, Bd. 7, S. 187—191, 1933/34. — Schafmeister P., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 751—755, 767—768, 1933.

дается межкристаллитный распад, связанный с увеличением объема (ростом). Раньше это явление объясняли эвтектоидным распадом присутствующей в таких сплавах цинковоалюминиевой фазы, однако новые исследования показали, что межкристаллитная коррозия встречается главным образом в сплавах, которые уже в исходном цинке имели некоторое количество свинца¹. Эта коррозия приостанавливается магнием (0,02—0,1%) и медью (1—4%), а при содержании свинца ниже нескольких $\frac{1}{1000}$ ‰ она в основном исчезает при добавлении одного только магния. Сплавы, содержащие медь, в этом отношении несколько менее чувствительны, зато при вылеживании они стареют (очевидно вследствие выделения богатой медью фазы) и становятся хрупкими. Свободное от меди шприцлитье, напротив, изменяется лишь незначительно — оно почти не способно к старению. Причина межкристаллитной коррозии цинкового шприцлитья до сих пор не выяснена, вероятно при этом решающую роль играют выделения из пересыщенного алюминия сплава наряду с распадом алюминиево-цинковой β -фазы.

Для всех приведенных выше примеров межкристаллитной коррозии можно установить тот общий признак, что интеркристаллитный характер коррозии связан с наличием выделений или же примесей на границах зерен. В сплавах, способных к выделению, межкристаллитная коррозия особенно резко проявляется тогда, когда появляются самые первые выделения тончайшей степени дисперсности. Наблюдения над сталью 18/8 показали, что измельчение зерна действует благоприятно в смысле повышения коррозионной устойчивости². Кроме этого, очевидно, оказывает влияние и химическая природа вещества на границах зерен.

Различные сплавы, как например содержащий марганец электрон, цинковое шприцлитье, содержащее магний и свободное от свинца, а также алюминиевые сплавы без меди, не подвержены интеркристаллитной коррозии, хотя и у них, вероятно, имеются мелкодисперсные выделения на границах зерен.

20. Упрочнение и химический состав

В большинстве случаев преднамеренная термическая обработка способного к выделению сплава вызывает повышение его твердости и прочности. Изготовитель таких сплавов имеет перед собой задачу, с одной стороны, выбрать такой состав сплава и, с другой, — такую термическую обработку, которые бы позволили ему достичь наилучших механических свойств.

С ростом концентрации составляющей, способной к выделению, увеличиваются как эффект, так и скорость процесса упрочнения при определенной температуре (ср. фиг. 56, а также фиг. 27).

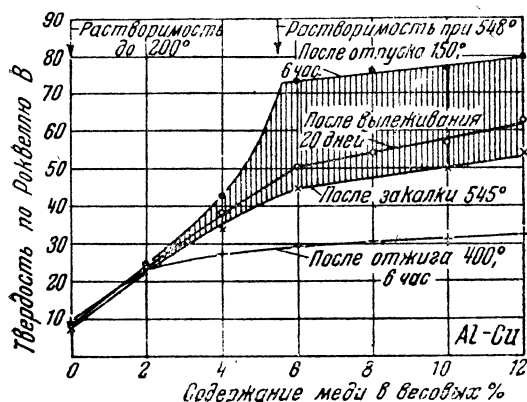
В термически обрабатываемых сплавах твердость и прочность непрерывно повышаются (фиг. 56) с увеличением концентрации, улуч-

¹ Braurer H. E. a. Peiros W. M., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., vol. 68, p. 796—832, 1923.—Peirce W. M., Anderson E. A. a. Werley G. L., Res. Bull. New Jersey Zinc Co 1928.—Peirce W. M., Met. a. Alloys, vol. 1, p. 544—546, 1930.—Peirce W. M. a. Stern M., Met., Progr. vol. 20, p. 53—58, 1931.—Anderson E. A. a. Werley G. L., Met. and Alloys, vol. 5, p. 97—99, 1934.

² Newell H. D., Trans. Amer. Soc. St. Treat., vol. 18, p. 837—893, 1930.

яющей присадки до тех пор, пока соответствующая составляющая при выбранном режиме закалки еще переходит в раствор. Если она уже не может целиком раствориться, то эффект упрочнения остается на одном уровне или даже медленно уменьшается. Твердость, а также и самая прочность могут, однако, еще повыситься благодаря вновь появляющимся в большинстве случаев твердым включениям; такое повышение, однако, преследует в виде исключения и только за счет пластичности.

Поэтому, как правило, в качестве предельного состава сплава выбирают границу растворимости, соответствующую той температуре закалки, которая фактически применяется на практике. Превышение названной нормы возможно, когда это допускается пластичностью сплава. Меньшая концентрация растворимой составляющей иногда



Фиг. 56. Твердость медноалюминиевых сплавов после различной термической обработки (по Кокубо и Хонда).

в собственном влиянии на упрочнение или же только в смещении границ растворимости составляющей-упрочнителя в сторону более низких концентраций, вследствие чего увеличивается количество выделений, так как возрастает пересыщение. Часто тройная диаграмма состояния (при учете точной границы растворимости) дает представление о вероятном действии той или иной примеси² (ср. разд. 5); однако для большинства тройных и более сложных систем отсутствует и эта возможность, и если мы хотим изучить действие той или иной присадки, то бываем вынуждены встать на путь эксперимента.

Скорость упрочнения сильно увеличивается вместе с концентрацией (ср. фиг. 27). Повышение содержания составляющей-упрочнителя вдвое ускоряет упрочнение по крайней мере в 10, а порою и в 100 раз. То же самое можно сказать о понижении твердости, часто следующем за ее повышением. Из этого следует, что сплавы с известным небольшим содержанием составляющих-упрочнителей не будут улучшаться. Стремление к выделению у них небольшое и практически не приводит к упрочнению, однако в таких случаях часто может быть полезным ускоряющее действие холодной деформации (ср. разд. 22).

¹ Masing G. u. Dahl O., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 8, 1, S. 202—210, 1929. — Hessenbruch W., Testschrift Vacuumschmelze Hanau, S. 201—232, 1933.

² Ср. Köster W., Stahl u. Eisen, Bd. 54, S. 680—681, 1934.

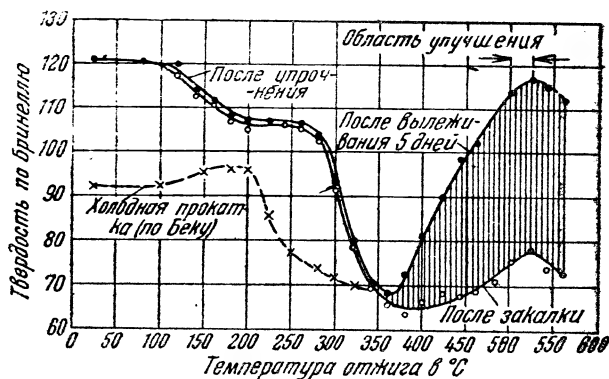
21. Упрочнение и термическая обработка

Сумму термических операций, сообщающих сплавам упрочнение, мы объединяем под названием термической обработки. Это название употребляется в узком смысле слова, так как под термической обработкой в широком смысле понимают всякое воздействие высокими температурами, например устранение напряжений при отпуске, отжиге и т. д. Уточняя это понятие, мы можем сказать, что термическая обработка состоит в основном из двух процессов: 1) гомогенизации при высокой и 2) упрочнении при низкой температурах.

Состояние после гомогенизации зависит от различных факторов, в особенности от высоты температуры и продолжительности нагрева и от условий охлаждения после него. Влияние температуры нагрева и заковки на большинство сплавов, насыщенных улучшающей составляющей, характеризует-ся фиг. 57¹. Часть кривой, относящаяся к области низких температур, нас пока не интересует, так как она показывает лишь, как устраняется предварительная обработка материала. Начиная с определенной температуры, как твердость после заковки вследствие образования твердого раствора, так и эффект упрочнения непрерывно увеличиваются вместе с ростом температуры.

Для таких сплавов, следовательно, выгодно по возможности увеличивать температуры заковки, если мы хотим получить наилучшие результаты. Однако практически подьем температуры заковки ставится известный предел прежде всего потому, что она должна быть на определенное число градусов (обычно минимум 10—20°) ниже температуры начала плавления сплава². Поэтому обязательной верхней границей является, во-первых, та температура, при которой начинает плавиться составляющая-упрочнитель. В менее легированном материале не следует превышать температуры, при которой плавится эвтектика. В противном случае, имея в виду несовершенство гомогенизации и ликвацию, которая лишь частично устраняется обработкой, мы неизбежно получим перегрев и образование пузырей (фиг. 58). Часто нужно выбирать даже более низкую температуру, так как второстепенные составные части или загрязнения иногда образуют еще более низкоплавкую эвтектику. О перегреве алюминиевых сплавов будет подробнее сказано в разд. 41.

Часто является выгодным избегать слишком высоких температур



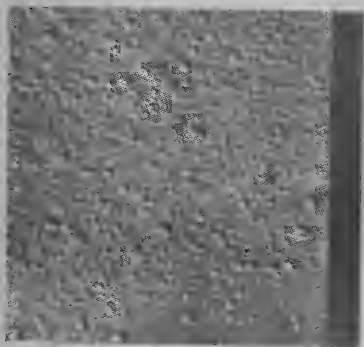
Фиг. 57. Влияние температуры отжига и отпуска на твердость холоднопрокатанного и упрочненного алюминия (по Гулеру и Беку).

¹ Beck R., Z. f. Metallkde, Bd. 16, S. 122—127, 1924. — Göler, G., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 214—217, 1933. Bd. 26, S. 65—67, 90—91, 1933.

² Dix E. H. a. Heath A. C., Met. a. Alloys, vol. 5, p. 10, 1934.

закалки, потому что они могут служить причиной возникновения грубозернистости, которая ведет к некоторому снижению механических свойств (ср. фиг. 57).

Продолжительность нагрева (после достижения соответствующей температуры) обычно измеряется несколькими часами (0,5—3). Практика показывает, что за это время наступает состояние полного равновесия; однако в литом сплаве и при отливках с толстыми стенками равновесие наступает лишь при нагреве продолжительностью в несколько дней. Некоторые наблюдения говорят далее о том, что для материала с недостаточной горячей обработкой, в особенности для пресованных прутков, полезен удлиненный нагрев. Крупные поковки, в которых вследствие длительного нагрева возникли грубые выделения, должны в целях полной гомогенизации подвергаться также длительному нагреву. Для многих типов сплавов необходимо следить за



Фиг. 58. Образование пузырей в перегретом дуралюмине (натуральная величина).

тем, чтобы нагретый материал после выемки из печи не выдерживался перед закалкой слишком длительное время. В противном случае могут появиться выделения, которые повредят упрочнению и ухудшат качество сплава, однако дуралюмин в этом отношении не очень чувствителен (ср. фиг. 122).

Во многих сплавах твердый раствор сохраняется даже после охлаждения на воздухе. Особенно характерно это для многих специальных сталей, упрочнение которых основывается на процессах превращения. Из сплавов, способных, к выделению, кремненикелевые¹, например, и медножелезные сплавы² могут быть полностью упрочнены без закалки.

Влияние температуры отпуска и его продолжительности различно для различных типов сплавов. Для большинства материалов упрочнение идет тем скорее, чем выше температура отпуска (фиг. 59).

По наблюдениям над медносеребряными сплавами повышение температуры на 50° в практически интересной области вызывает ускорение упрочнения приблизительно в три раза³. При низких температурах отпуска скорость упрочнения становится весьма малой. Максимальная твердость, достижимая при различных температурах, остается обычно одинаковой вплоть до высшей предельной температуры (фиг. 59), после чего постепенно падает до незначительных величин. При очень высокой температуре отпуска упрочнение практически не наступает, наоборот часто вследствие сильного распада твердого раствора наблюдается уменьшение твердости.

Алюминиевые сплавы, в частности хорошо исследованные сплавы с медью, ведут себя в этом отношении гораздо сложнее.

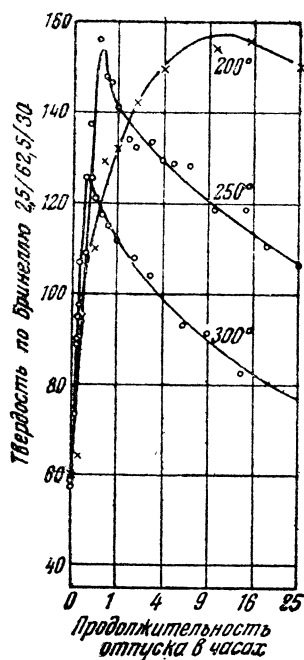
¹ Dahl O., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 277—281, 1932.

² Buchholtz H. u. Köster W. Stahl u. Eisen, Bd. 50, S. 687—695, 1930. — Smith C. S. a. Palmer E. W., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Iron Steel Div., p. 133—168, 1933.

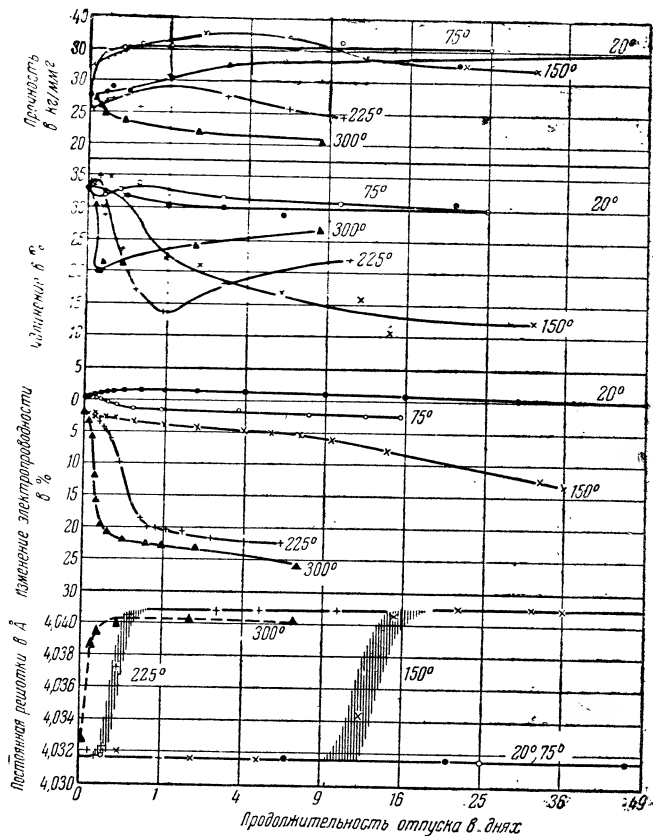
³ Ageew N., Hansen M. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 66, S. 350—376, 1930.

По опытам Штенцеля (Stenzel) и Виртса над высокочистым сплавом с 4,3% Cu, подвергавшимся отпуску при различных температурах вплоть до 100°, мы имеем равномерное изменение механических свойств¹ (фиг. 60): сопротивление разрыву, предел текучести и твердость значительно повышаются, в то время как удлинение и сжатие несколько падают.

Проба на изгиб при таком низкотемпературном улучшении страдает сильнее² и, как показывает практика, ухудшается также способность сплава к холодной обработке.



Фиг. 59. Изменение твердости медносеребряного сплава с 7,5 весовых % Cu после закалки при 770° и отпуска.



Фиг. 60. Изменения свойств медноалюминиевого сплава с 4,3% Cu после закалки с 530° и отпуска при различных температурах (по Штенцелю и Виртсу).

Максимальные показатели твердости и прочности при всех температурах упрочнения вплоть до 100° приблизительно одинаковы; с увеличением температуры они как будто несколько снижаются³. Достигаются они тем скорее, чем выше температура⁴. При 0° упрочнение

¹ Stenzel W. u. Weerts, Metallwirtsch., Bd. 12, S. 353—356, 369—374, 1933.

² Meissner K. L., J. Inst. Met. London, Bd. 44, p. 207—240, II 1930.

³ Meissner K. L., J. Inst. Met., London, Bd. 44, p. 207—240, II 1930.

⁴ Abraham M., Z. f. Metallkde., Bd. 25, S. 203—206, 1933.—Güler K., Z. f. Metallkde., Bd. 25, S. 214—217, 1933., Bd. 26, S. 65—67, 90—91, 1934.—Lyst J. O., Met. a. Alloys, vol. 5, p. 57—58, 1934.

идет лишь очень медленно. Выше 100° при условии длительных выдержек начинается новый процесс. Этот последний связан с дальнейшим повышением предела текучести, сопротивления разрыву и твердости и сопровождается одновременным сильным падением удлинения и сужения¹. При $150-160^{\circ}$ упрочнение достигает своего максимума; при более высокой температуре оно снова быстро уменьшается². Причину этой второй стадии упрочнения легко видеть по данным рентгенографического исследования на фиг. 60: она заключается в процессе выделения, который влечет увеличение постоянной решетки (и снижение электрического сопротивления). Первая стадия упрочнения, напротив, должна быть отнесена за счет процессов внутри твердого раствора, как это изложено в разд. 18, так как константа решетки при этом остается неизменной, а электрическое сопротивление вначале повышается.

Оба процесса упрочнения накладываются друг на друга различным образом в зависимости от состава сплава. В обычном дуралюмине упрочнение при низких температурах, т. е. старение при комнатных температурах или естественное старение, бывает очень сильно; старение при повышенных температурах или искусственное старение дуралюмина увеличивает лишь предел текучести, однако присадка кремния к дуралюмину при искусственном старении вызывает значительное общее упрочнение³. В сплавах, свободных от магния, естественное старение мало эффективно; только при искусственном старении они получают достаточно высокие механические свойства. Если, однако, медно-алюминиевые сплавы очень чисты, т. е. свободны от железа, то они сильно упрочняются уже при комнатной температуре⁴.

Действительно ли алюминиевые сплавы принципиально отличаются своим поведением от других сплавов, до сих пор не выяснено. Принимая во внимание уровень наших современных познаний, нужно предположить, что собственно выделение предшествует процессы собирания атомов в гомогенном твердом растворе (ср. разд. 18). В ряде случаев установлены такие изменения свойств перед наступлением выделения⁵, однако нигде эти изменения не наблюдались с такой ясностью, как в алюминиевых сплавах. Повидимому, процессы, происходящие в твердом растворе, имеют особое значение при низких температурах отпуска. Это могло бы служить объяснением того, почему на практике обычно предпочитают применять низкие температуры отпуска несмотря на то, что они влекут длительные выдержки. Упрочнение в этом случае бывает особенно велико, причем оно сопровождается сравнительно небольшим уменьшением пластичности.

Во всех исследованных в этом отношении сплавах выступает далее своеобразная аномалия в отношении твердости, если имеется пере-

¹ Göler u. Sachs G., Metallwirtsch., Bd. 8, S. 671—680, 1929. — Meissner K., J. Inst. Met., London, vol. 44, p. 207—240, 1930 II, vol. 45, p. 187—208, 1931.

² Gayler M. L. V. a. Preston G. D., J. Inst. Met., London, vol. 41, p. 191—248, 1929.

³ Meissner K. L., J. Inst. Met., London, vol. 44, p. 207—240, II 1930.

⁴ Archer R. S., Trans. Amer. Soc. St. Treat., vol. 10, p. 718—747, 1926. — Fraenkel W., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 84—89, 1930. — Gayler M. L. V. u. Preston G. D., J. Inst. Met., London, vol. 48, p. 197—219, 1932 I.

⁵ Ageew N., Hansen M. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 66, S. 359—376, 1930. — Tammann G., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 365—368, 1930, — Dahl O., Z. f. Met. ltkde, Bd. 24, S. 277—281, 1932. — Wiest P., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 238—241, 1933.

ход от низких к высоким температурам отпуска. Твердость, полученная при низкой температуре, при повышении последней сначала быстро падает и только после достижения определенного минимума начинает вновь повышаться¹. С этим может быть связано часто делавшееся наблюдение, что подъем твердости при отпуске начинается лишь после известного инкубационного периода² (ср. фиг. 62). Эта задержка упрочнения может быть устранена холодной деформацией³.

22. Упрочнение и холодная деформация

Холодная обработка почти всех улучшаемых сплавов в большинстве случаев происходит таким же образом, как и неулучшаемых. При горячей механической обработке сплавы обычно находятся в состоянии, стабильном при соответствующей высокой температуре. Для целей холодной деформации стремятся создать такое состояние, которое обладает наибольшей пластичностью. Обычно таковым является состояние гетерогенной смеси, полученное при отжиге. Надо иметь в виду, что отжигом при достаточно высокой температуре всякое предыдущее упрочнение может быть практически полностью устранено, а путем достаточно медленного охлаждения или дополнительного отжига при низких температурах можно избежать нового упрочнения (ср. фиг. 57).

Термическая обработка в основном стирает почти все следы предшествовавшей ей механической обработки. Вот почему полученные в результате термической обработки свойства гораздо больше зависят от особенностей ее проведения, чем от условий предварительной механической обработки. Однако, изменения структуры в отношении величины зерна и расположения кристаллов, обусловленные предшествовавшей обработкой (Vorgeschichte), все же проявляются в сплавах. В частности, при грубом зерне упрочнение уменьшается. По этой причине очень высокие температуры закалки часто оказывают неблагоприятное действие (ср. фиг. 57). В одном случае было замечено, что очень крупнокристаллический материал упрочнялся быстрее и сильнее, чем тоннокристаллический⁴.

Холодная деформация применяется в качестве средства для повышения прочности и твердости материала за счет пластичности. Холодную нагартовку можно производить после полной термической обработки или между гомогенизацией (закалкой) и старением.

¹ Gayleer M. L. V., J. Inst. Met., London, vol. 28, p. 213—252, 1922 II. — Fraenkel W. u. Marx L., Z. f. Metallkde, Bd. 21, S. 2—6, 1920. — Gayler M. L. V. a. Preston C. D., J. Inst. Met., London, vol. 41, p. 191—247, 1929 I. vol. 48, p. 197—219, 1932 I. — Fraenkel W., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 84—89, 1930. — Meissner K. L., J. Inst. Met., London, vol. 44, p. 207—240, 1930 II. — Ageew N., Hansen M. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 66, S. 350—376, 1930. — Meyer H., Z. f. Physik, Bd. 76, S. 268—280, 1932. — Dahl O., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 277—281, 1932. — Masing G. u. Koch L., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 137—139, 160—163, 1933.

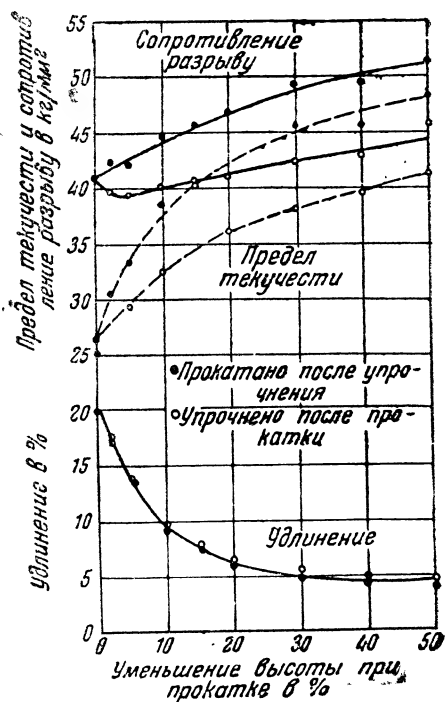
² Fraenkel W., Z. f. Metallkde, Bd. 12, S. 427—430, 1920. — Fraenkel W. u. Hahn R., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 185—189, 1933. — Burns F. L., Trans. Amer. Soc. vol. 22, p. 728—736, 1934.

³ Schmid E. u. Wassermann G., Metallwirtsch., Bd. 9, S. 421—425, 1930.

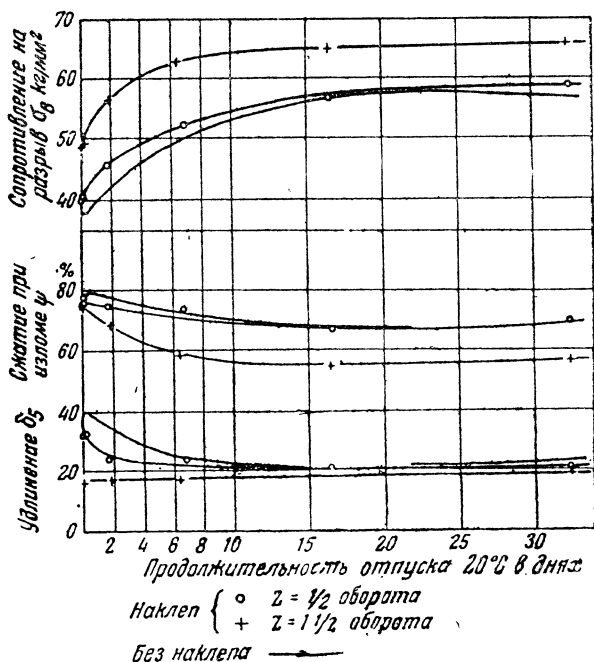
⁴ Karnop R u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 49, S. 480—497, 1928. — Sachs G., Z. f. Metallkde, Bd. 20, S. 428—430, 1928.

Холодная деформация полностью упрочненного материала, там где она практически осуществима, не дает особых результатов. Улучшенный сплав ведет себя при этом, как показывает фиг. 61 на примере дуралюмина, в отношении предела текучести, сопротивления разрыву и удлинения, принципиально так же, как всякий другой, сравнительно прочный сплав¹.

Так как упрочненные сплавы требуют на обработку большей затраты сил и времени и часто оказываются довольно твердыми и хруп-



Фиг. 61. Влияние холодной деформации—до и после упрочнения—на механические свойства дуралюмина (по Мейснеру).



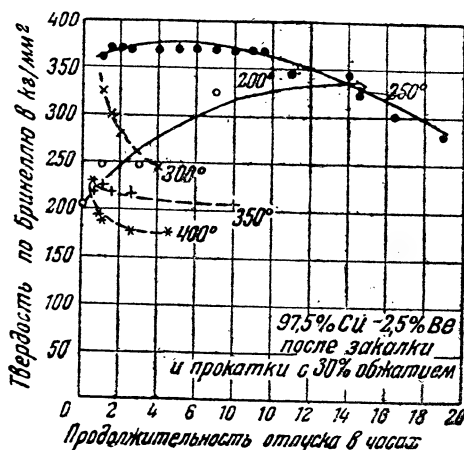
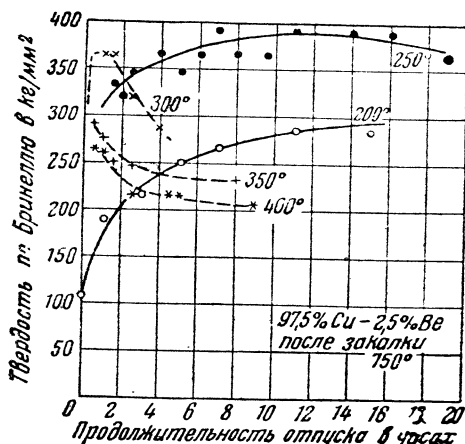
Фиг. 62. Упрочнение мягкого железа, закаленного с 700° и подвергнутого скручиванию при различном числе оборотов.

кими, то обычно предпочитают производить холодную деформацию после закалки перед отпуском. Такая промежуточная обработка вызывает, как показывает фиг. 62 на примере старения обычного технического железа, ускорение упрочнения, увеличивающееся со степенью нагартовки². Следствием этого является более быстрое достижение максимальных твердости и прочности после холодной обработки или же применение для упрочнения более низких температур. Следует отметить, что падение этих свойств после прохождения максимума наступает соответственно раньше (ср. фиг. 63 и 64).

¹ Meissner K. L., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 88—89, 1932.

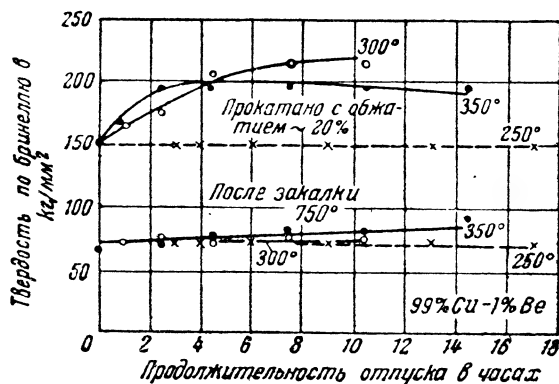
² Sachs G. u. Stenzel W., Metallwirtsch., Bd. 9, S. 959—965, 1930. — Fraenkel W., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 172—176, 1931. — Köckeritz H., Mitt. Foresch. Inst. Verein. Stahlwerke, Dortmund, Bd. 2, S. 193—222, 1932. — Hessenbruch W., Festschrift Harjes-Vacuumschmelze Hanau, S. 201—232, 1933. — Bollenrath, F. Metallwirtschaft, Bd. 12, S. 569—573, 1933.

Эффект упрочнения, вызываемый холодной деформацией (Verfestigung), обычно лишь частично присоединяется к действию термической обработки. Как показывает фиг. 62, эффект упрочнения у мягкого материала обычно больше, чем у холоднодеформированного, причем он уменьшается по мере увеличения степени нагартовки.



Фиг. 63 и 64. Упрочнение меднобериллиевого сплава в мягком и твердом состоянии (по Гессенбруху).

Во многих случаях, как показывают фиг. 63 и 64 на примере меднобериллиевого сплава, вследствие такой промежуточной холодной обработки твердость и прочность при старении не увеличиваются. В этом отношении наиболее известным примером является дуралюмин, который подвергается холодной обработке после полного улучшения (фиг. 61)¹. Многие алюминиевые сплавы после промежуточной холодной деформации становятся даже менее твердыми, чем после обычной закалки с последующим старением². С другой стороны, как показывает фиг. 65, для меднобериллиевого сплава имеются примеры благоприятного влияния холодной деформации после закалки³.



Фиг. 65. Влияние холодной деформации на улучшение меднобериллиевого сплава (по Гессенбруху).

¹ Wilm A., Metallurgie, Bd. 8, S. 225—227, 1911. — Meissner K. L., Z. f. Metallkde, Bd. 17, S. 77—84, 1925.

² Fraenkel W., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 172—176, 1931.

³ Hessenbruch W., Festschrift Heraeus - Vacuumschmelze Hanau, S. 201 — 232, 1933.

данных температурах упрочнение его, даже после длительного старения, проявляется лишь очень слабо. Холодная деформация в этом случае делает возможным процесс старения, причем действует на него ускоряющим образом.

Следующим полезным эффектом промежуточной холодной деформации является улучшение электропроводности. Этим путем можно достигнуть соединения высокой прочности с относительно хорошей проводимостью. Известнейший тому пример — алюминиевый сплав альдрей (ср. разд. 34). Подобные явления наблюдались на меднобериллиевом сплаве, который при одинаковой твердости имел после обычного старения гораздо меньшую электропроводность, чем после старения с предшествовавшей холодной прокаткой¹.

Следует еще заметить, что при отпуске холоднодеформированного материала может происходить не одно лишь упрочнение, но также и разупрочнение. В большинстве случаев трудно установить, как совмещаются оба процесса, так как температуры улучшения обычно лежат вблизи начала разупрочнения. Случается, например в латуни, содержащей железо, что упрочнение наступает лишь при более высоких температурах². Оно выражается тогда главным образом в задержке разупрочнения.

ПРОЦЕССЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ³

23. Превращения чистых металлов

Фазовые превращения металлов и сплавов, объединяемые общим названием превращения, являются при современном уровне знаний значительно более сложными и разнообразными, чем процессы выделения. Эти последние, как описано в предыдущей главе, у всех сплавов в основном протекают по одним и тем же законам. Напротив, по диаграмме состояния можно обнаружить ряд весьма различных превращений (см. разд. 2). Тем не менее диаграмма состояния не стоит в какой-либо тесной связи с механизмом превращения, так как одинаковые состояния могут подчиняться совершенно различным законам, и наоборот, совершенно различные состояния могут подчиняться одним и тем же законам.

Простейшие случаи превращения мы ожидаем встретить у чистых металлов. Здесь можно скорее всего предполагать, что процесс состоит из одного изменения решетки, так как изменение расположения атомов не представляется необходимым.

Для всех до сих пор подробно исследованных металлов процесс превращения происходит именно так. В соответствии с этим мы обнаруживаем простые геометрические отношения, в частности между тремя важнейшими формами решетки металлов: кубической гранецентрированной, гексагональной с плотной упаковкой, а также кубической пространственноцентрированной. Эти отношения сохраняют свое значе-

¹ Hessenbruch W., Festschr. Heraeus-Vacuumschmelze, Harau, S. 201—232, 1933.

² Cook M., a. Miller H. J., J. Inst. Met., London, vol. 49, S. 247—266, 1932. H. — Bauer O. u. Hansen M., Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 121—129, 1934.

³ Ср. Sachs G., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 241—248, 1932.—Dehlinger U., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 207—210, 1933; Archiv. f. Eisenhüttenwesen, Bd. 7, S. 523—526, 1934.

ние для всех трех типов решеток и при процессах превращения и выделения в сплавах (см. разд. 13).

Из чистых металлов, приведенных в табл. 2, большая их часть встречается во многих модификациях¹, однако лишь у немногих металлов подробно исследованы явления, связанные с превращением. Особенно простое изменение решетки, уже описанное в разд. 13, имеется по Вассерману в кобальте при переходе от устойчивой при высокой температуре кубической гранецентрированной решетки к гексагональной решетке с плотной упаковкой². В результате простого сдвига плоскостей октаэдра по отношению друг к другу, связанного с одновременными незначительными изменениями расстояний между атомами, возникает гексагональная решетка. Так как для этого имеются четыре возможности, то каждый образованный из расплава кристалл распадается, как правило, на несколько групп параллельных кристаллических пластинок. При известных внешних условиях может также случиться, что крупные кристаллы снова превратятся в один единственный кристалл. Превращение устойчивой при низких температурах гексагональной модификации в кубическую протекает при нагревании весьма быстро. Кубическая модификация может, напротив, иметься в таком состоянии, которое почти (или совсем) не подвержено превращениям³. Так, прокатный листовой материал, путем отжига выше точки превращения переведенный в кубическую модификацию, должен сначала отжигаться при очень высокой температуре (выше 1000°) или снова прокатываться в холодном состоянии, раньше чем он опять перейдет в гексагональную модификацию. Порошок кобальта, изготовленный при температуре между 420 и 1015°, ведет себя также аномально.

У таллия имеет место то же изменение решетки, что и у кобальта. По нескольким опытам Делингера и монокристаллы таллия ведут себя совершенно так же, как монокристаллы кобальта⁴.

Долгое время был неразрешенным вопрос, как происходит переход в чистом железе от кубической гранецентрированной решетки γ -железа к кубической пространственноцентрированной α -железа. В углеродистых, а также легированных сталях превращение может идти разными путями в зависимости от внешних условий (ср. разд. 29). После медленного охлаждения обычно нельзя установить закономерной зависимости между этими двумя решетками. При чистом железе упорядоченная рекристаллизационная структура в листах не разрушается целиком даже после многократного перехода за температуру превращения⁵. Имеющиеся наблюдения говорят с том, что во время медленного охлаждения чистое железо превращается в процессе роста (ср. разд. 29)⁶, однако по новейшим исследованиям Совера (Souveur) и Шу (Chou)

¹ Schulze A., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 194—197, 308—311, 1930.

² Wassermann G., Metallwirtsch. Bd. 11, S. 61—65, 1932.—Dehlinger U., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 232—225, 1932.—Dehlinger U., Oswald E. u. Bumm H., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 62—63, 1933.

³ Masumoto H., Sc. Rep. Tohoku Univ., vol. 15, p. 449—477, 1926.—Sekito S., Sc. Rep. Tohoku Univ., vol. 16, p. 545—553, 1927.—Schulze A., Z. f. techn. Phys., Bd. 8, S. 365—370, 1927., Wever F. u. Lange H., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf, Bd. 12, S. 353—363, 1930.—Hendricks S. B., Jefferson M. E. u. Schulz I. F., Z. f. Kristallogr., Bd. 73, S. 376—380, 1930.—Wassermann G., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 61—65, 1932.

⁴ Dehlinger U., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 223—225, 1932.

⁵ Kurdjumow G. u. Sachs C., Z. f. Physik. Bd. 62, S. 592—599, 1930.—Brüche E. u. Knecht W., Z. f. techn. Physik. Bd. 25, S. 461—463, 1934.

⁶ Cp. Wever F., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 270—276, 1932.

Модификация чистых металлов

Металл	Обозначение	Область существования	Строение решетки	Примечание
Хром	—	До точки плавления	Кубическая гранецентрированная	Нестабильная
Железо	—	(электролитический)	Гексагональная, наиболее плотной упаковки	
	α	до 908°	Кубическая пространственно-центрированная	
	β	768—908°	Кубическая пространственно-центрированная	
	γ	908—1411°	Кубическая гранецентрированная	
Кальций	$\delta(-\alpha)$	1411°—до точки плавления	Кубическая пространственно-центрированная	Немагнитное железо α
	α	до 450°	Кубическая гранецентрированная	
	α_1	300—450°	Приблизительно кубическая гранецентрированная	
Кобальт	β_1	450°—до точки плавления	Гексагональная, наиболее плотной упаковки	Нечистый материал
	β	450°—до точки плавления	Кубическая пространственно-центрированная	
	α	До 480°	Гексагональная, наиболее плотной упаковки	
Марганец	β	400°—до точки плавления	Кубическая гранецентрированная	Также электролитический
	α	До 742°	Кубическая (58 атомов ~ пространственноцентрированная)	
	γ	742—1191°	Кубическая (20 атомов)	
Никель	—	1191°—до точки плавления	Тетрагональная гранецентрированная	
	—	До точки плавления	Кубическая гранецентрированная	
Таллий	—	(электролитический, катодное распыление)	Гексагональная, наиболее плотной упаковки	
	α	До 230°	Гексагональная, наиболее плотной упаковки	
Вольфрам	β	230°—до точки плавления	Кубическая гранецентрированная	
	α	До точки плавления	Кубическая пространственно-центрированная	
	β	(электролитический из расплава)	Кубическая (8 атомов)	
Олово	α	До 18°	Кубическая решетка алмаза	
	β	18—161°	Тетрагональная	
	γ	161°—до точки плавления	Ромбическая	
Циркон	α	До 862°	Гексагональная, наиболее плотной упаковки	
	β	862°—до точки плавления	Кубическая пространственно-центрированная	

¹ Прим. ред.

чистое железо, так же как и сталь, приобретают при резком охлаждении мартенситную структуру¹. Тщательное исследование такого железа Мэлем и Смитом действительно показало, что в нем имеет место закономерный переход вследствие процесса сдвига, который был впервые установлен на углеродистой стали и подробно описан нами в разд. 13². Чистое железо, следовательно, ведет себя совершенно так, как можно было ожидать для предельного случая сталей, на механизме превращения которых мы остановимся подробнее в различных местах книги (ср. разд. 29). В медленно охлажденном железе наблюдается образование кристаллических прожилков (Äderung), оно объясняется тем, что каждое крупное аустенитное зерно при превращении $\gamma \rightarrow \alpha$ (A_3) переходит в группу более мелких, одинаково ориентированных зерен феррита³. В результате этого перехода даже на полированной поверхности, в особенности на границах зерен, наблюдаются неровности.

В железе при высоких температурах происходит обратное превращение (A_4) из кубической пространственноцентрированной δ -фазы в кубическую гранецентрированную γ -фазу. Более точных сведений о его механизме до сих пор не имеется (ср. также разд. 28).

Превращение кубической пространственноцентрированной решетки в гексагональную с плотной упаковкой хорошо исследовано Бергерсом на цирконе⁵. Кристаллографическую взаимозависимость при этом нельзя объяснить простым процессом сдвига (ср. разд. 13). Если же рассматривать гранецентрированную решетку как промежуточное состояние, то взаимозависимость решеток явится точно такой, какой в соответствии с исследованиями железа и кобальта она была бы при двойном переходе. В случае циркона вместе с превращением появляются также некоторые обычные для сплавов аномалии свойств. Циркон, быстро охлажденный с температуры выше точки превращения, становится твердым и смягчается вновь лишь после отжига при температуре ниже точки превращения⁶. Превращение вызывает микроскопически видимые изменения формы кристаллитов, оно сказывается также в скачкообразных, связанных с гистерезисом изменениях свойств⁷.

Между тремя особенно частыми у металлов и сплавов формами решетки: кубической пространственноцентрированной, кубической гранецентрированной и плотноупакованной гексагональной, имеется очень близкое родство (ср. разд. 13). При этом гранецентрированная решетка ближе к двум другим, чем эти последние друг к другу (ср. табл. 1).

При известных условиях, повидимому, могут возникнуть нестабильные модификации, которые в вышеуказанном смысле родственны

¹ Sauvcur A. a. Chou C. H., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Iron Steel Div., p. 350—369, 1929.

² Mehl R. F. a. Smith D. W., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ. № 521, 1934.

³ Hanemann H., Schrader A. u. Tangerding W., Archiv. f. Eisenhüttenwesen, Bd. 6, S. 567—570, 1932/33. — Ammermann E. u. Kornfeld H., Archiv f. Eisenhüttenwesen, Bd. 7, S. 567—570, 1933/34. — Heinzl A., Archiv Eisenhüttenwesen, Bd. 7, S. 479—482, 1933/34.

⁴ Rogers B. A., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Iron Steel Div., p. 370—381, 1929.

⁵ Burgers W. G., Physika, vol. 1, p. 561—586, 1934. Metallwirtsch., Bd. 13, S. 785—786, 1934.

⁶ Burgers W. G., Z. f. anorg. allg. Chem. Bd. 205, S. 81—86, 1932. Physica, vol. 1, p. 561—586, 1934.

⁷ Zwicker C., Physica, vol. 6, p. 361—365, 1926, Vogel R. u. Tonn W., Z. f. anorg. u. allg. Chem. Bd. 202, S. 292—296, 1931.

стабильным. Например никель при помощи катодного распыления или электролитического осаждения может приобрести гексагональную плотно упакованную решетку¹. Такая же решетка наблюдается и у полученного электролитическим путем хрома². Нестабильная кубическая решетка с 8 атомами в элементарной ячейке может далее установиться



Фиг. 66. Натуральная вetchина.



Фиг. 67. Увеличение $\times 2$.

Фиг. 66 и 67. Оловянная чума в оловянных трубах.

у вольфрама, полученного при электролизе расплава³. Вопрос о том, вызваны ли эти формы решетки наличием газов или других примесей, пока остается открытым.

Для большинства других металлов отношение различных модификаций друг к другу пока подробно не исследовано. То обстоятельство, что в различных случаях в определенной температурной области долгое время могут существовать рядом несколько модификаций (стабильных и нестабильных), делает затруднительным и определение температур превращения. При наличии примесей положение делается еще сложнее: во-первых, примеси обычно замедляют превращение; во-вторых, они могут сделать более стабильными те модификации, которые способны к существова-

нию лишь в определенном температурном интервале. Примером этого может служить марганец⁴. Его тетрагональная модификация вначале могла быть получена только электролитическим путем; две другие кубические модификации (α и β) существовали совместно в температурной области 650—850°. На очень чистом марганце было, однако, замечено, что переход трех этих модификаций друг в друга весьма отчетлив. Модификацию γ , устойчивую при высокой температуре, можно стабилизировать при помощи присадок, например меди.

¹ Bredig G. u. Allolio R., Z. f. phys. Chem., Bd. 126, S. 41—71, 1927. — Bredig G. u. Schwarz von Bergkampff, Z. f. phys. Chem. Bodenstein — Festbd., S. 172—176, 1931.

² Bradley A. J. a. Ollard E. F., Nature, London, vol. 117, p. 122, 1926. — Sasaki K. a. Sekito S. Trans. electroch. Soc. vol. 59, p. 437—443, 1931.

³ Hartmann H., Ebert F. u. Breitschneider O., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 198, S. 116—140, 1931. — Burgers W. G. & J. A. M. van Liemt, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, vol. 50, p. 1050—1051, 1931. — Neuburger M. C., Z. f. Kristallogr., Bd. 85, S. 232—238, 1933.

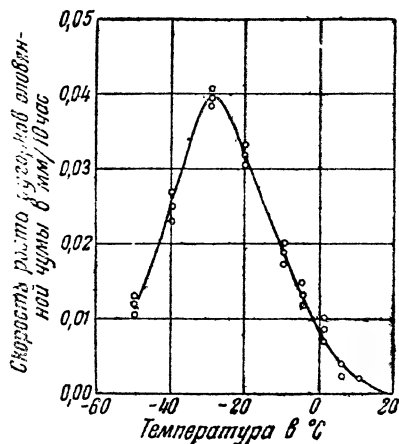
⁴ Westgren A. u. Phragmen G., Z. f. Physik, Bd. 33, S. 777—788, 1925. — Bradley A. J., Phil. Mag. (6) Vol. 50, p. 1018—1030, 1925. — Gayler M. L. V., J. Iron Steel Inst., vol. 115, p. 393—411, 1927. — Preston, C. D. Phil. Mag. (7) vol. 5, p. 1198, 1928. — Sekito, S., Z. f. Kristallogr., Bd. 72, S. 406, 1929. — Persson E. a. Öhmann E., Nature, London, vol. 124, p. 333—334, 1929. — Persson E., Z. f. phys. Chem. (8) Bd. 9, S. 25—42, 1930. — Öhman E., Metallwirtsch., Bd. 9, S. 825—827, 1930. — Gayler M. L. V., J. Iron Steel Inst. vol. 128, p. 293—353, 1933.

Весьма своеобразные и сложные превращения наблюдаются у кальция¹. Устойчивая при низкой температуре кубическая гранцентрированная модификация может при нагреве выше 450° перейти или в модификацию с плотноупакованной гексагональной решеткой (при высокой степени чистоты), или в модификацию с кубической пространственнотцентрированной решеткой. Между ними включивается еще промежуточная решетка, близкая к гранцентрированной.

Превращение олова из устойчивой при высокой температуре тетрагональной модификации в модификацию с кубической решеткой алмаза при температурах ниже нуля происходит, повидимому, по совершенно другим законам, чем прочие превращения чистых металлов. В куске обыкновенного олова при низкой температуре постепенно образуется небольшое количество зародышей (Keimstellen), которые потом с постоянной скоростью вырастают в окружающий материал. Так как новая модификация олова возникает в порошкообразном виде, то при этом получается разрушение предмета — явление так называемой оловянной чумы (фиг. 66 и 67). Это явление тщательно исследовалось вследствие своего большого практического значения². По фиг. 68 скорость превращения достигает максимума на известном расстоянии от температуры начала превращения и принимает как вблизи ее, так и при очень низких температурах исчезающе малые размеры. Кроме того, она в сильной мере зависит от степени чистоты олова. Загрязненное олово в меньшей мере подвержено оловянной чуме, чем чистое. Жалобы, часто имеющие место на практике, на особо плохое поведение известных сортов олова в большинстве случаев имеют в виду применение особенно чистого олова Банка.

По опытам Фрицше (Fritzsche), а также Тамманна скорость превращения снижается малыми присадками (0,1—2%) висмута или сурьмы до $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ своей величины.

Особенно своеобразными являются магнитные превращения ферромагнитных металлов. Решетка при этом не изменяется. С возникновением или же исчезновением магнетизма связаны менее значительные



Фиг. 68. Скорость превращения белого олова в серое (по Тамманну).

¹ Schulze A. u. Shulte H. — Overberg, Metallwirtsch., Bd. 12, S. 633—635, 1933. — Graf L, Metallwirtsch., Bd. 12, S. 649—653, 1933. Physik, Z. Bd. 35, S. 551—557, 1934. — Ebert F., Hartmann H. u. Peisker H., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 213, S. 126—128, 1933.

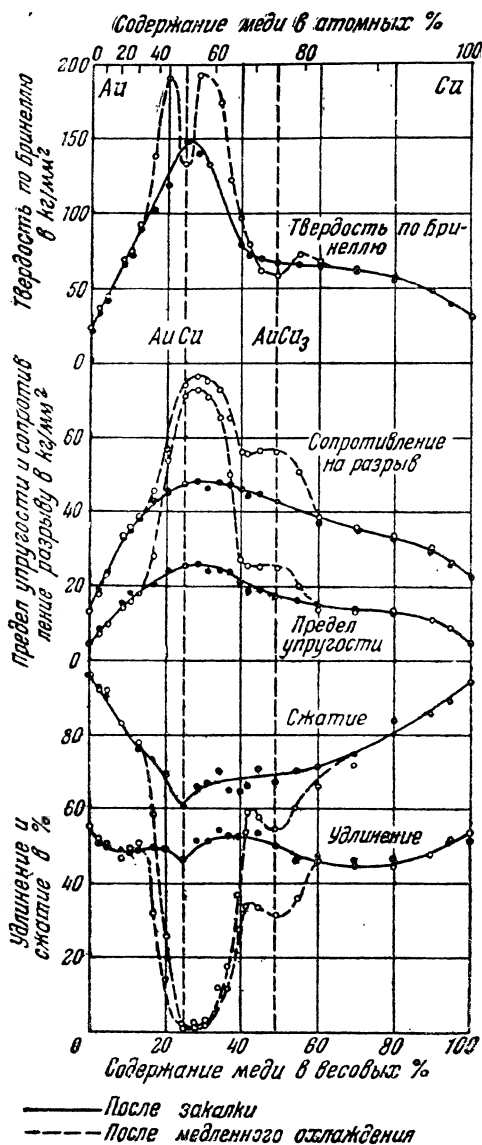
² Fritzsche J., Mem. Acad. Petersbourg, vol. 7, 1870. — Cohen E. u. van Eyk C., Z. f. phys. Chem., Bd. 30, S. 601—614, 1899, Bd. 33, S. 57, 1900, Bd. 35, S. 588, 1900, Bd. 48, S. 249, 1904, Bd. 50, S. 225, 1905, Bd. 63, S. 625, 1908. — Тамманн G. u. Dreyer K. L., Z. f. anorg. allg. Chem. Bd. 199, S. 97—108, 1931. — Тамманн G., Z. f. Metallkde., Bd. 24, S. 154—156, 1932. — Комар A. u. Lazarew B., Phys. Z. Sowietunion, Bd. 4, S. 130—131, 1933. — Тамманн G. u. Kohlhoas R., Zt. f. anorg. allg. Chem., Bd. 199, S. 209—224, 1931.

физические изменения¹. Превращение α — β -железа, простирающееся на большую температурную область, обнаруживает в этом отношении значительное сходство с некоторыми превращениями, состоящими в перемещении атомов² (ср. разд. 25).

24. Упорядочение атомов в твердых растворах

Превращения, о которых мы говорили в предыдущем разделе, большей частью характеризуются тем, что решетка переходит в новую форму без изменения взаимного расположения атомов, если не говорить об одинаковых во всех случаях изменениях расстояний и углов. И наоборот, во многих сплавах имеют место случаи, когда изменяется расположение атомов, в то время как решетка остается приблизительно одинаковой. Такой процесс состоит в том, что при охлаждении с определенной температуры неупорядоченные атомы решетки твердого раствора начинают до известной степени упорядочиваться по закону химических связей (*chemisches Bindungsgesetz*). Такое расположение атомов было найдено в значительном числе технических сплавов. Оно дает объяснение многим, прежде необъяснимым явлениям.

В обычном твердом растворе замещения (*Substitutionsmischkristall*), встречающемся у большинства сплавов, два или больше типа атомов распределены по закону случайности, или, как еще выражаются, статистически беспорядочно, по узлам кристаллической решетки. Это обычное яв-

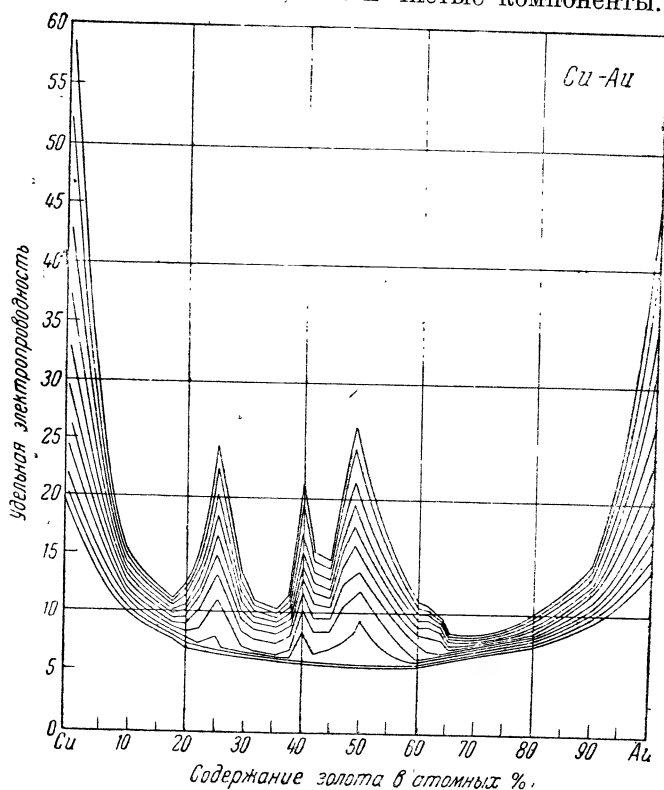


Фиг. 69. Механические свойства медно-золотых сплавов (по Броневскому и Веселовскому).

¹ Burgers G. K. a. Kellberg J. L., Bull. Bur. Stand vol. 11, p. 457, 1915.—Holborn L., Z. f. Physik, Bd. 8, S. 58, 1921.—Klinkhardt H., Ann. Physik (4) Bd. 84, S. 167, 1927.—Esser H. u. Miller G., Archiv. f. Eisenhüttenwesen, Bd. 7, S. 265—268, 1933/34.—Köster W. u. Schmidt W., Archiv. Eisenhüttenwesen Bd. 8, S. 25—27, 1934/35.

² Tammann G. u. Heusler O., Z. f. anorg. allg. Chem. Bd. 158, S. 349—358, 1926.—Johansson C. H., Ann. Phys. (4), Bd. 84, S. 976—1007, 1928.—Tammann, Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 209, S. 204—212, 1932.—Esser H. u. Majert, Archiv. Eisenhüttenwesen, Bd. 7, S. 319—322, 1933/34.

ление для обширных рядов твердых растворов, охватывающих стехиометрические составы, как $A_1 B_1$, $A_3 B_1$ и т. п., особенно в области высоких температур. Однако в одном из таких рядов, а именно в меднозолотых сплавах, уже Курнаковым, Жемчужным и Заседателевым установлены своеобразные изменения свойств, которые позволили заключить об образовании новых фаз при низкой температуре¹. Эти последние были определены предположительно, как соединения Cu_3Au и $CuAu$, так как они обнаруживают в противоположность высокому электрическому сопротивлению твердого раствора такое же малое сопротивление, как и чистые компоненты. Изменения



Фиг. 70. Электропроводность меднозолотых сплавов при температурах до 20 (верхняя кривая), 50, 100, 150 и т. д. до 500° — нижняя кривая (по Ле-Блану и Венеру).

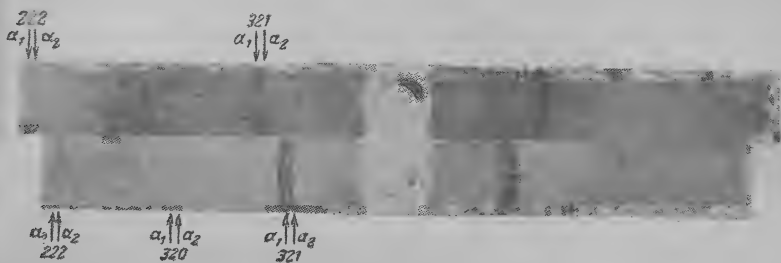
механических свойств, связанные с образованием этих фаз, являются очень своеобразными и объяснить их можно лишь в свете новейших научных данных. Фиг. 69 дает, главным образом по опытам Броневского и Веселовского, сводку различных механических свойств меднозолотых сплавов, в которых при помощи соответствующей термической обработки была сделана попытка получить оба состояния по возможности неискаженными², однако описанными опытами это достигнуто

¹ Kurnakow N. S., Zemczuzny S. F. a. Zasedatelew M., J. Inst. Met. London, vol. 15, p. 305—331, 1916 I.

² Broniewski W. a. Weselowski C. R., Acad. Sc., Paris, vol. 198, p. 370—372, 569—571, 1934.

лишь весьма несовершенно. Ближе к действительным состояниям равновесия подходят измерения электропроводности при различных температурах, произведенные Ле-Бланом (Le Blanc) и Венером (Wehner) после особенно медленного охлаждения¹ (фиг. 70).

Затем Иоганссон (Johansson) и Линде (Linde) установили с помощью рентгена, что предположенное Курнаковым образование соединения состоит прежде всего в том, что в кристаллической решетке происходит упорядочение атомов². Судя по снимкам, произведенным Дебаем и Шеррером, это имеет следствием появления новых линий между первоначальными, так называемых сверхструктурных линий (Überstrukturlinien). На фиг. 71 и 72 такие линии представлены на снимках при низкой температуре сплава состава AgZn. Особенно ясно можно различить такие сверхструктурные пятна



Фиг. 71. При 305°. Только интерференции твердого раствора (222) и (321).
Фиг. 72. При 20°. С линиями сверхструктуры (320) (по Страуманису и Виртсу).

Фиг. 71 и 72. Прецизионные рентгенограммы β -фазы AgZn.

на снимках, произведенных по методу вращения (фиг. 73 и 74) монокристаллов таких сплавов, которые, как CuAu, не изменяют своей кристаллической решетки³.

Выражение сверхструктура указывает, что упорядоченная решетка вызывает такие эффекты при рентгеновской съемке, которые можно объяснить совместным действием основной решетки обоих видов атомов и, кроме того, действием налагающейся на нее более крупной решетки одного из видов атомов. Фиг. 71—74 иллюстрирует тот простейший случай, подробнее описанный в следующем разделе, при котором возникает только одна сверхструктура, а не какое-нибудь другое изменение решетки, изменяющее всю рентгенограмму.

Если состав сплава точно соответствует формуле химического соединения, то расположение атомов ниже известных температур может полностью упорядочиться.

Этому можно найти много примеров, как будет показано далее, в сплавах с составами A_1B_1 и A_1B_2 . Но и при значительном отклоне-

¹ Le-Blanc M. u. Wehner G., Ann. Physik (5), Bd. 14, S. 481—509, 1932.

² Johansson G. H. u. Linder J. O., Ann. Physik (4) Bd. 78, S. 439—460, 1925., Bd. 82, S. 447—479, 1927. — Borelius G., Johansson G. H. u. Linder J. O., Ann. Physik (4) Bd. 86, S. 291—318, 1928. — Linde J. O., Ann. Physik (5), Bd. 15, S. 249—251, 1932.

³ Ohshima K. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 63, S. 210—233, 1930. — Dehlinger U. u. Graf O., Z. f. Physik, Bd. 64, S. 359—377, 1930. — Sachs G. u. Weerts J., Z. f. Physik, Bd. 67, S. 507—515, 1931. — Graf O., Z. f. Metallkde. Bd. 24, S. 249—254, 1932.

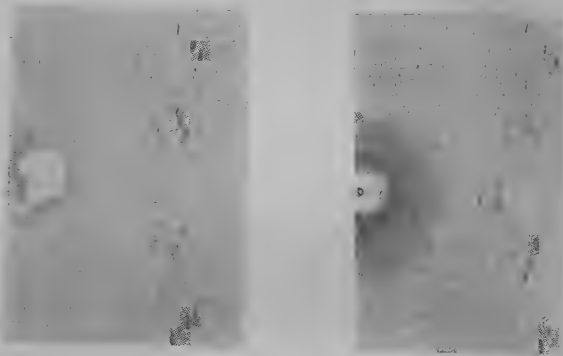
нии таких стехиометрических составов процесс упорядочения еще замедлен, хотя естественно и неполон.

Можно представить, что такая решетка произошла из упорядоченной решетки с составом A_xB_x вследствие того, что часть атомов A заменена атомами B , или, наоборот, часть атомов B — атомами A . Даже при сильном отклонении от стехиометрического состава такая решетка ведет себя, например по отношению к рентгеновским лучам, совершенно иначе, чем неупорядоченный твердый раствор того же состава, и обнаруживает сверхструктурные интерференционные максимумы соответственно ослабленным образом. Брэдли (Bradley) и Джей (Jay) смогли поэтому разработать рентгенографический метод, позволяющий точно определить упорядоченное состояние атомов в такой решетке.

Всеобщим и надежным признаком установления такого упорядоченного состояния может служить зависимость электрического сопротивления от температуры². При достаточно медленном изменении температуры кривая сопротивления проходит, как указано на фиг. 75. При высоких температурах электросопротивление высоко, что согласуется с поведением всех неупорядоченных твердых растворов; кроме того, с увеличением температуры электросопротивление растет приблизительно по линейному закону. По достижении определенной

температуры электросопротивление резким скачком уменьшается в то время как температура снижается незначительно; затем кривая проходит довольно полого вблизи оси абсцисс.

Высокое электросопротивление некоторых сплавов может быть фиксировано путем закалки с высоких температур, как это представлено на фиг. 75. Подобным же образом могут быть фиксированы и промежуточные значения, соответствующие области постепенного снижения кривой. Кривые при медленном нагреве и охлаждении почти совпадают, однако в главной точке превращения они образуют обычно значительную петлю гистерезиса. Кривые нестабильных состояний при нагревании приближаются к основной кривой. Это поведение электри-



Фиг. 73. После закалки с 600°. Только интерференции твердого раствора.

Фиг. 74. После отжига при 325°, 10 дней. С пятнами сверхструктуры ваятри.

Фиг. 73 и 74. Съемки методом вращения монокристаллов сплава Cu_3Au .

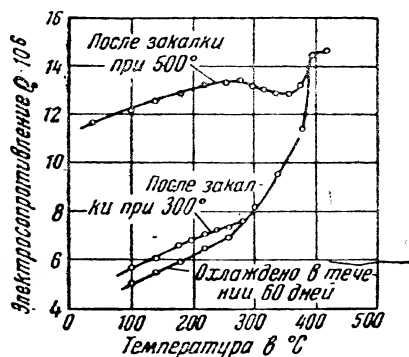
¹ Bradley A. J. a. Jay A. H., Proc. Roy. Soc. (A), vol. 126, p. 210—232, 1932. — J. Iron Steel Inst., vol. 125, p. 339—361, 1932.

² Borelius G., Johansson C. H. u. Linder J. O., Ann. Phys. (4), Bd. 86, S. 291—318, 1928. — Tammann G. Ann. Physik (5) Bd. 1, S. 309—317, 1929. — Grube G. u. Hiller J., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 194, S. 179—189, 1930. — Seemann H. J., Z. f. Physik Bd. 62, S. 824—833, 1930, Bd. 84, S. 557—564, 1933, Bd. 11, S. 14—24, 1934. — Grube G., Schonmann G. u. Weber W., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 201, S. 41—74, 1931. — Haughton J. J. a. Payner R. J., J. Inst. Met., London, vol. 46, p. 457—480, 1931 II. — Kurnakow N. S. a. Ageew N. W., J. Inst. Met., London, vol. 46, p. 481—501, 1931 II. — Le-Blanc M. u. Wehner G., Ann. Physik (5) Bd. 14, S. 481—509, 1932.

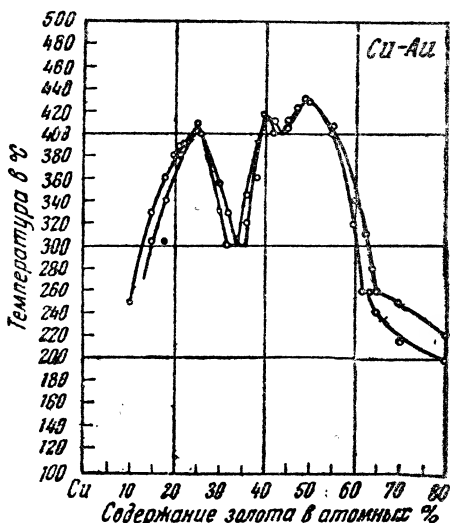
ческого сопротивления целиком соответствует нашему представлению о процессе упорядочения. Упорядоченную решетку принимали раньше за соединение, так как было установлено, что она имеет малое электрическое сопротивление¹. Соответственно с этим всякое повышение степени упорядочения, не вызывающее искажений, имеет следствием уменьшение электросопротивления, и наоборот.

Если состав сплава сильно отклоняется от стехиометрического, то по электросопротивлению, хотя и не в столь ясной форме, можно обнаружить процесс упорядочения (ср. фиг. 70). Температура превращения тогда, как правило, понижается.

Если нанести на диаграмму состояния температуры, при которых



Фиг. 75. Температурная зависимость сопротивления сплава Cu_3Au в различных состояниях (по Грубе).



Фиг. 76. Кривые перехода в упорядоченные фазы в системе медь—золото (по Ле-Блану и Венеру).

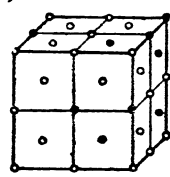
согласно с рентгенографическими исследованиями по кривой электрического сопротивления и т. д. начинается процесс упорядочения, мы получим кривые такого типа, как они даны на фиг. 76 для системы медь—золото. Мы видим, что здесь происходят по меньшей мере два таких фазовых превращения, которые могут быть признаны за процессы упорядочения сплавов с составами, близкими к CuAu и Cu_3Au (ср. разд. 24). Оба они в упорядоченном состоянии имеют широкие области существования. Они отделяются от области непрерывного ряда твердых растворов большей частью двойной линией, которая, подобно тому как в системе железо—никель (ср. разд. 28), указывает на температурный гистерезис температур. Часто принято также наносить еще и третью линию, обозначающую значительно более низкие температуры, при которых процесс упорядочения может считаться законченным; их определение, однако, довольно произвольно.

¹ Cp. Guertler W., Z. f. anorg. allg. Chem. Bd. 51, S. 397—432, 1906. Bd. 54, S. 58—88, 1907. — Kurnakow N. S. u. Zvezdovskiy S., Z. f. anorg. allg. Chem. Bd. 54, S. 149—169, 1907. — Smirnow W. u. Kurnakow N., Z. f. anorg. allg. Chem. Bd. 72, S. 31—54, 1911. — Sedström E., Diss. Lund. 1924. — Urasow G., Z. f. anorg. allg. Chemie, Bd. 73, S. 31—47, 1911.

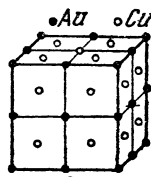
Должно ли упорядочение атомов рассматриваться как настоящее превращение, представляется до сих пор вопросом спорным. Вышеописанных признаков, с одной стороны, совершенно достаточно для того, чтобы признать процесс упорядочения за процесс превращения. Он и обнаруживается с полной достоверностью различными методами. С другой стороны, по теоретическим соображениям и вычислениям упорядоченное состояние твердого раствора обладает наименьшей энергией¹. Оно уничтожается только при высоких температурах благодаря тепловому движению атомов. Его установление при понижении температуры требует преодоления системой некоторой разности энергий. Этим объясняются внезапные изменения свойств при определенной температуре, а также явления гистерезиса и переохлаждения.

Фиг. 69 показывает далее, что в системе медь—золото оба превращения, с первого взгляда кажущиеся одинаковыми, совершенно разное влияют на механические свойства. Различия в обоих состояниях вблизи Cu_3Au значительно меньше, чем вблизи CuAu . Непосредственной причиной этого является, что превращение Cu_3Au происходит почти без изменений свойств, в то время как превращение AuCu , напротив, сопровождается явлениями сильного упрочнения.

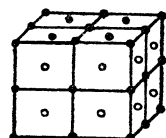
Внутренняя причина этого различия заключается в том, что упорядочение атомов в Cu_3Au (фиг. 77) не влечет никакого изменения кубической гранецентрированной решетки



Неупорядоченная



Упорядоченная



CuAu

Фиг. 77. Решетка Cu_3Au в различных состояниях.

Фиг. 78. Решетка тетрагонального AuCu

твердого раствора медь—золото; в CuAu , напротив, оно связано с переходом к тетрагональной решетке (фиг. 78), которую можно представить происшедшей из кубической вследствие небольшого осаживания приблизительно на 3% вдоль одного из ребер куба. Обе фазы Cu_3Au и CuAu представляют тем самым принципиально различные формы, соответственно которым может происходить упорядочение атомов в твердом растворе, а именно: 1) упорядочение атомов без изменения решетки и 2) упорядочение атомов с изменением решетки.

На рентгеновских снимках оба случая превращения отличаются тем, что при отсутствии изменения решетки после упорядочения атомов выступают вновь лишь сверхструктурные линии (ср. фиг. 71—74). Если же упорядочение атомов связано с изменением решетки, то сюда присоединяется расщепление части интерференционных линий твердого раствора. Причина этого явления заключается в изменении решетки AuCu (фиг. 78), так как при этом интерференционные линии плоскостей куба неупорядоченного твердого раствора, расположенные в кругу, расщепляются на линию базиса и на линию плоскости призмы тетрагональной решетки соответственно расстоянию таких плоскостей друг от друга.

¹ Wagner G. u. Schottky W., Z. f. Phys. Chem. (B) Bd. 11, S. 163—210, 1930. — Bragg W. L. u. Williams E. G., Proc. Roy. Soc. (A) vol. 145, p. 699—730, 1934. — Borelius G., Ann. Physik (5) Bd. 20, S. 57—74, 1934.

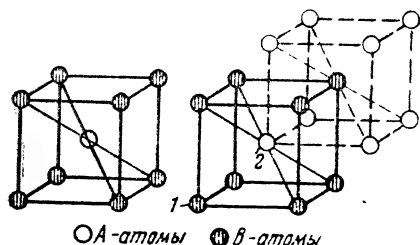
25. Упорядочение атомов без изменения решетки

Превращения, которые состоят только в упорядочении или иногда в ином изменении расположения атомов, в последние годы установлены в ряде сплавов.

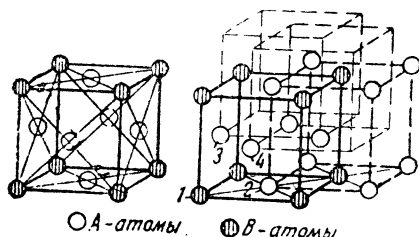
Решетка при этом полностью сохраняет свою симметрию. В случае сплава Cu_3Au было установлено небольшое сжатие решетки¹. Оно приблизительно соответствует тому изменению плотности, которое наблюдается в CuAu , т. е. при процессе упорядочения с изменением решетки².

Каждой форме решетки соответствуют известные составы, при которых процесс упорядочения проходит обычно без изменения решетки. Кубической пространственноцентрированной решетке соответствует состав A_1B_1 , кубической гранецентрированной — состав A_3B_1 . Причину такого явления надо искать в том, что названные составы легко укладываются в симметрию соответствующей решетки.

Кубическая пространственноцентрированная решетка, как известно, может быть составлена из двух простых кубических решеток



Фиг. 79. Решетка кубических пространственноцентрированных фаз A_1B_1 .



Фиг. 80. Решетка кубических гранецентрированных фаз A_3B_1 .

(фиг. 79). Если каждая из них обладает атомами иного вида, чем другая, то получается кубическая решетка типа хлористого цезия, которой обладают многие соединения (CsCl и ZnO). Соответственно с этим пространственноцентрированные твердые растворы с составами A_1B_1 могут сохранять эту решетку и в упорядоченном состоянии, что фактически имеет место во всех изученных упорядоченных фазах этого рода: CuZn (β -латунь), AgZn^3 , FeCO^4 , FeAl^5 .

Кубическую гранецентрированную решетку можно построить из четырех простых решеток. Если мы построим одну из них (фиг. 80) из одного типа атомов, а остальные три из другого, т. е. создадим соединение A_3B_1 , то и здесь кубическая симметрия останется сохраненной.

Это мы можем в действительности наблюдать во всех изученных

¹ Sachs G. u. Weerts J., Z. f. Physik, Bd. 67, S. 507—515, 1931.

² Grube G., Schönmann G. u. Weber W., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 201, S. 71—74, 1931.

³ Göler u. Sachs G., Naturwiss., Lond., Bd. 16, p. 412—416, 1928. — Straumanis M. u. Weerts J., Metallw. Bd. 10, S. 919—922, 1931.

⁴ Honda K., Sci. Rep. Tôhoku Univ. Vol. 8, p. 51—58, 1919. — Kussmann A., Scharnow B. u. Schulze A., Z. f. techn. Physik Bd. 13, S. 449—460, 1932.

⁵ Bradley A. J. a. Jay A. H., Proc. Royal Soc. [A] V. 136, p. 210—232, 1932. J. Iron Steel Inst., V. 125, 339—361, 1932.

и предполагаемых перестановках атомов этого рода: Cu_3Au , Cu_3Pd , Cu_3Pt ¹, Ni_3Fe ², Ni_3Mn ³, $\text{Ni}_3(\text{Mn}, \text{Fe})$ ⁴.

В плотноупакованной гексагональной решетке атомы также могут располагаться в соответствии с формулой A_3B_1 без нарушения симметрии решетки. В подтверждение можно указать на фазы Cd_3Mg и CdMg_3 , которые при упорядочении атомов сохраняют гексагональную решетку своих компонентов⁵.

Из этих исследований вытекает следующее важное правило для появления упорядоченных фаз с решеткой твердого раствора одинакового состава: решетка (обычно) сохраняется, если атомы соответственно составу сплава могут располагаться простейшим образом, не вызывая искажения симметрии решетки. Другими словами, расположение атомов в упорядоченной решетке должно быть совершенно однородным в отношении всех равноценных элементов решетки, например в отношении всех граней (или ребер) куба.

До сих пор нам известен лишь один сплав, не подчиняющийся этому правилу, — фаза Au_3Mn , решетка которой при процессе упорядочения искажается, превращаясь в тетрагональную⁶.

С другой стороны, часто случается, что сплавы других составов упорядочиваются, сохраняя свою решетку. Но и тогда, судя по проведенным исследованиям, устанавливается расположение атомов, подчиняющееся соответствующей симметрии решетки, которая в этом случае естественно сложнее, чем простейшая, описанная выше, симметрия.

Такое построение можно конструировать для значительного числа химических формул⁷. Фаза с кубической гранецентрированной решеткой и составом A_1B_1 , а именно PtCu , была открыта Йоганссоном и Линде⁸. Упорядоченные твердые растворы с составами Fe_3Si ⁹ и Fe_3Al ¹⁰ также сохраняют кубическую пространственноцентрированную решетку железного твердого раствора⁹; то же можно сказать о β -фазе с составом Cu_3Al ¹¹. Это, однако, лишь исключения; в большинстве случаев сплавы этих составов образуют другие решетки, что будет показано в следующем разделе.

Железоалюминиевые сплавы, интересные своей высокой устойчивостью против образования окалины¹², по исследованиям Бредлея и

¹ Johansson C. H. u. Linde J. O., Ann. Phys. (4) Bd. 78, S. 439—460, 1925. Bd. 82, S. 449—479, 1927. — Borelius G., Johansson C. H. u. Linde J. O., Ann. Physik (4), Bd. 86, S. 291—318, 1928. — Taylor R., J. Inst. Met., London, Vol. 54, p. 255—273, 1934 I.

² Dahl O., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 107—111, 1932. — Dahl O. u. Pfaffenberger J., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 241—245, 1933. — Kühlewein H., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 218, S. 65—88, 1934.

³ Kaya S. u. Kussmann A., Z. f. Physik, Bd. 72, S. 293—309, 1931.

⁴ Kussmann A., Scharnow B. u. Steinhaus W., Festschr. Heraeus-Vakuumschmelze, Hanau, S. 310—338, 1933.

⁵ Grube G. u. Schiedt E., Z. f. Anorg. allg. Chem., Bd. 194, S. 190—222, 1930. — Dehlinger U., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 194, S. 223—238, 1930.

⁶ Bumm H. u. Dehlinger U., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 23—25, 1934.

⁷ Tammann G. Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 107, S. 1—239, 1919. Ann. Phys. (4), Bd. 79, S. 81—84, 1926, (5) Bd. 1, S. 309—317, 1929.

⁸ Johansson C. H. u. Linde J. O., Ann. Physik⁴ (4) Bd. 82, S. 449—478, 1927,

⁹ Phragmen G., J. Iron Steel Inst. v. 116, P. 397, 1927. — Jette E. R. a, Greiner E. S., Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., Iron Steel Div. S. 259—275, 1933.

¹⁰ Bradley A. J. a. Jay A. H., Proc. Roy. Soc. (A), Vol. 136, P. 210—232 1932, J. Iron Steel Inst., vol. 125, P. 339—361, 1932. — Sykes C. a. Ewans H. Proc. Roy. Soc. (A), Vol. 145, P. 529—539, 1934.

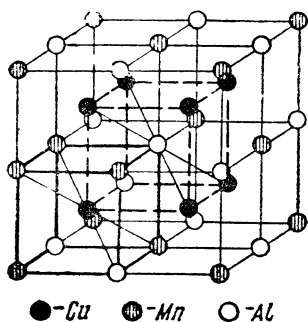
¹¹ Wassermann G., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 133—139, 1934.

¹² Ziegler N. A., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div. P. 267—271, 1932.

Джей, особенно замечательны тем, что составы, близкие к Fe_3Al , могут встречаться не только в виде неупорядоченного твердого раствора и упорядоченной фазы, соответствующей составу Fe_3Al , но еще и в виде фазы с наполовину упорядоченной решеткой, соответствующей составу FeAl ¹. Эту форму мы получим, если, исходя из состава FeAl , заменим, не соблюдая какой-либо закономерности, половину атомов алюминия атомами железа.

Полностью упорядоченная фаза Fe_3Al возникает тоже благодаря замене, но уже совершенно определенных атомов алюминия.

В одном случае и в тройных сплавах была установлена двойная сверхструктура, а именно у основной фазы Cu_2MnAl гейслеровых сплавов, известных своими ферромагнитными свойствами². Двойная сверхструктура в этом случае возникла, повидимому, потому, что в упорядоченной решетке состава Cu_2Al атомы марганца закономерно заменяют атомы меди (фиг. 81). Из двух простых частичных решеток кубической пространственнотцентрированной решетки одна целиком построена из атомов меди, другая подобно каменной соли — попеременно из двух сортов атомов: марганца и алюминия.



Фиг. 81. Решетка упорядоченной фазы Cu_2MnAl .

Переход из неупорядоченной в упорядоченную фазу во всех этих случаях происходит без изменений решетки. Очевидно, родство между обеими этими решетками особенно близко. Монокристалл всегда остается монокристаллом и лишь превращается из одной формы в другую³.

Упорядоченная и неупорядоченная фазы, однако, как это показали исследования сплава Cu_2Au , очень различны по своим свойствам. Особенно велики различия в электропроводности, о которых говорилось в предыдущем разделе⁴. Механические свойства упорядоченных фаз более соответствуют свойствам чистых металлов, чем неупорядоченных твердых растворов⁵, как это видно из опытов над монокристаллами (фиг. 82), но в остальном те и другие различаются мало⁶ (ср. фиг. 69).

Константы упругости обоих состояний лишь несколько отличаются друг от друга⁷. Магнитные свойства у диамагнитных сплавов с пере-

¹ Bradley A. J. a. Jay A. H., Proc. Roy. Soc., London, (A) Vol. 136. P. 210—232, 1932., J. Iron Steel Inst., vol. 125, P. 339—361, 1932.

² Sasch G. u. Weerts J., Z. f. Physik, Bd. 67, S. 507—515, 1931. — Röhl H., Z. f. Physik, Bd. 69, S. 309—312, 1931., Ann. Phys. (5) Bd. 18, S. 155—168, 1934.

³ Seemann H. J. u. Vogt. E., Ann. Physik (5), Bd. 2, S. 976—990, 1929. — Seemann H. J., Z. f. Metallkde, Bd. 24 — S. 299—301, 1932. — Svensson B., Ann. Physik (5), Bd. 14, S. 699—711, 1932.

⁴ Kaya S. u. Kussmann A., Z. f. Physik, Bd. 72, S. 293—309, 1931. — Dahl O., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 107—111, 1932. — Dahl O. u. Pfaffenberger J., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 241—245, 1933. — Kussmann A., Scharnow B. u. Steinhaus, Festschrift Heraeus — Vakuumschmelze Hanau, S. 310—338, 1933.

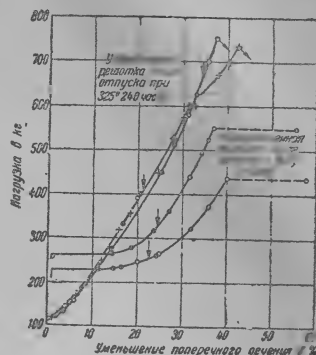
⁵ Stenzel W. u. Weerts J.

⁶ Borelius G., Johansson C. H., u. Linde J. O., Ann. Physik (4), Bd. 86, S. 291—318, 1928. — Dehlinger U. u. Graf L., Z. f. Physik, Bd. 64, S. 359—377, 1930.

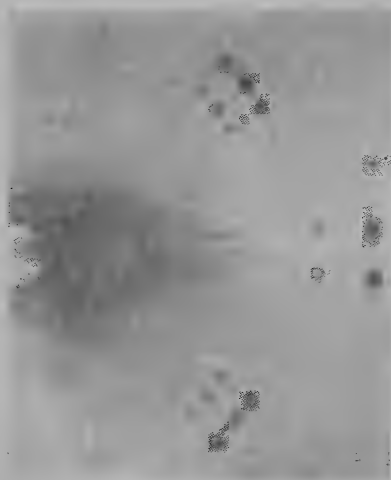
⁷ Persson E., Z. f. Physik, Bd. 57, S. 115—133, 1929. — Heusler O., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 274—278, 1933., Ann. Physik (5), Bd. 19, S. 155—201, 1934. — Bradley A. J. a. Rogers J. W., Proc. Roy. Soc. (A), Vol. 144, P. 340—359, 1934.

ход в упорядоченную форму изменяются лишь немного¹. Напротив, в ферромагнитных фазах наблюдались сильные изменения (Ni_3Fe , Ni-Mn , $\text{Ni}_3[\text{Mn, Fe}]$ ² (ср. разд. 69).

Сравнение свойств в обоих состояниях у Cu_3Au и аналогичных сплавов с кубической гранецентрированной решеткой представляется довольно простым благодаря тому, что твердый раствор может быть целиком зафиксирован путем закалки. Превращение в этих сплавах происходит, как правило, только при высоких температурах отпуска и протекает довольно вяло. Опыты, произведенные Штенцелем и Виртсом, вскрыли при этом весьма своеобразные явления³. Изменения механических свойств при превращении невелики, однако в промежуточных состояниях могут появляться небольшие эффекты упрочнения. Электропроводность проходит изменения в несколько стадий, причем характер изменения позволяет заключить о наложении некоторых частичных процессов. Исследование рентгеном показывает, что в соответствии с фиг. 83 сверхструктур-



Фиг. 82. Кривые удлинения кристаллов Cu_3Au в различных состояниях.



Фиг. 83. Рентгенограмма монокристалла Cu_3Au в промежуточном состоянии после закалки с 500° и отпуска при 250° в течение 24 часов.

ные линии сначала совершенно размываются (ср. фиг. 74). Это значит, что упорядочение атомов наступает позднее, чем изменение решетки, и что решетка проходит через искаженное состояние. Это последнее характеризуется тем, что внутри каждого кристалла располагаются попеременно очень маленькие упорядоченные и неупорядоченные области (фиг. 84)⁴.

В противоположность этим сплавам в кубических пространственнотцентрированных фазах CuZn (β -латунь), AgZn ⁵, Cu_3Al ⁶ и FeCo ⁷ изменение в расположении атомов протекает чрезвычайно быстро. При закалке всегда устанавливается упорядоченное распределение атомов; неупорядоченный твердый раствор до сих пор наблюдался лишь в одной области существования. Из этих фаз только CuZn и FeCo имеют при всех температурах одинаковое строение решетки. В AgZn и Cu_3Al упорядоченной фазы,

¹ Sachs G. u. Weerts J., Z. f. Physik Bd. 67, S. 507—515, 1931.

² Seemann H. J., Z. f. Physik, Bd. 62, S. 824—833, 1930, Bd. 84, S. 557—564, 1933, Bd. 88, S. 14—24, 1934.

³ Sachs G. u. Weerts J., Z. f. Physik, Bd. 67, S. 507—515, 1931.

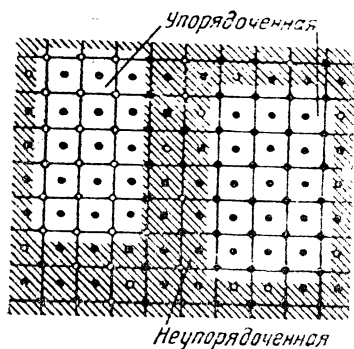
⁴ Broniewski W. A., Weselowski K., C. R. Acad. Sci., Paris, vol. 198. P. 370—372, 1934.

⁵ Straumanis M. u. Weerts J., Metallwirtsch., Bd. 10, S. 919—922, 1931.

⁶ Wassermann G., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 133—139, 1934.

⁷ Kussmann A., Scharnow B. u. Schulze A., Z. f. Techn. Physik. Bd. 13, S. 449—460, 1932.

как правило, не имеется; практически она является устойчивой лишь в определенной температурной области. То, что в CuZn (а также в FeCo , Ni_3Fe и Ni_3Mn) действительно имеет место процесс упорядочения, не может быть строго доказано, так как атомы меди и цинка, никеля и железа и т. д. вследствие близости их в периодической системе мало различимы при помощи рентгеновских лучей¹; однако в смысле новых свойств латунь ведет себя точно так, как и следует ожидать при переходе без переохлаждения от упорядоченной к неупорядоченной фазе.



Фиг. 84. Распределение атомов в сплаве AuCu_3 , находящемся в промежуточном состоянии.

Кроме термического эффекта, который сделал возможным установление линии превращения², при прохождении точки превращения³ в сплаве наблюдаются более или менее сильные изменения свойств.

На свойства β -латуни при комнатной температуре термическая обработка не оказывает заметного влияния⁴. Только своеобразный магнитный эффект, зависящий от термической обработки, еще нуждается в исследовании и объяснении⁵.

Наконец, имеется еще ряд сплавов, у которых превращение состоит в том, что атомы располагаются в другом порядке, без нарушения симметрии решетки. Это имеет место, однако, не при полных превращениях, а лишь при выделении γ -фазы из β -фазы в серебряно-цинковых сплавах (и, вероятно, также в латуни)⁶, равно как и при эвтектидном распаде β -фазы в системе медь—алюминий (Cu_2Al)⁷ и β -фазы в системе медь—олово⁸. Новые фазы также являются кубическими, но

¹ Imai H., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 11, P. 313—332, 1922. — Owen E. A. a. Preston G. D., Proc. Phys. Soc. Vol. 36, P. 49—65, 1923. — Westgren A. a. Phragmen G., Philos. Mag. (6), Vol. 50, P. 311—341, 1925. — Phillips A. a. Thelin L. W., J. Franklin Inst., Vol. 204, P. 359—368, 1927. — Göler u. Sachs G., Naturwiss., Bd. 16, S. 412—416, 1928. — Straumanis M. u. Weerts J. Metallw., Bd. 10, S. 919—922, 1931. — Owen E. A. a. Pickup L., Proc. Roy. Soc. (A), Vol. 140, P. 191—204, 1933, Vol. 145, P. 258—267, 1934.

² Cp. Bauer O. u. Hansen M., Mitt. dtsh. mat. — Prüf. — Anst. 1927. Sonderhft 4 (der. Aufbau der Kupfer—Zinklegierungen).

³ Merica P. D. a. Schad L. W., Bull. Bur. Stand. Vol. 14, P. 571, 1919. — Braesco, P., Ann. Phys., Vol. 14, P. 5—75, 1920. — Matsuda T., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 11, P. 223—268, 1922. — Imai H., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 11, P. 313—332, 1922. — Gayler M. L. V., J. Inst. Met., London, Vol. 34, P. 235—244, 1925 II. — Haughton J. L. a. Griffiths W. T., J. Inst. Met., London, Vol. 34, P. 245—253, 1925 II. Tammann G., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 209, S. 204—212, 1932. — Steinwehr H. u. Schulze A., Physik. Z., Bd. 35, S. 385—397, 1934, Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 130—135, 1934. — Owen E. A. a. Pickup L., Proc. Roy. Soc., Lond. (A), Vol. 140, S. 191—204, 1933 Bd. 145, P. 258—267, 1934.

⁴ Cöler u. Sachs G., Naturwiss., Bd. 16, S. 412—416, 1928. — Dehlinger U. u. Mendl F., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 424, 1932.

⁵ Overbeck K., Ann. Phys. (4), Bd. 46, S. 677, 1915, Johansson C. H. Ann. Phys. (4), Tammann G., u. Heusler O., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 158, S. 349—358, 1926, Bd. 84, S. 976—1007, 1928, Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 187, S. 334—336, 1930.

⁶ Weerts J., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 265—270, 1932.

⁷ Wassermann G., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 133—139, 1934.

⁸ Jsaitschew J. u. Kurdjumow G., Physik, Z. Sowietunion, Bd. 5, S. 6—21, 1934.

с более сложным расположением атомов (52 атома в решетке), которое имеет известное сходство с пространственноцентрированной решеткой. Эта перестройка происходит, однако, в виде процесса роста в противоположность процессу упорядочения атомов (ср. разд. 10). Здесь, следовательно, невозможна непрерывная перестройка решетки в наименьших ее участках, которая происходит, например в случае Cu_2Au и т. д.

Так как новая решетка не может произойти в результате простого обмена атомов местами, а требует более значительного изменения в расположении атомов, то совершенно очевидно, что такой ярко выраженный процесс диффузии происходит с обязательным образованием зародышей и ростом кристаллов.

26. Упорядочение атомов с одновременным изменением решетки

В ряде систем, главным образом благородных металлов, появляются, как установили Иогансон и Линде, процессы упорядочения, связанные с перестройкой решетки¹. Известные до сих пор превращения этого рода касаются главным образом состава Al_3V с кубической гранецентрированной решеткой.

О возможностях этих превращений можно судить на основе простейших геометрических представлений. Простейший случай упорядоченного распределения атомов мы представляем как решетку, построенную из чередующихся слоев разных типов атомов. Если этот слой представляет плоскость куба, тем самым нарушается симметрия кубической гранецентрированной решетки: эти кубические плоскости иначе усажены атомами, чем обе перпендикулярные к ней группы (Scharen) первоначальных плоскостей куба. Напротив, мы прекрасно можем представить такое распределение атомов в тетрагональной гранецентрированной решетке, которая происходит из первоначальной кубической путем осаживания в направлении ребра куба. Такое положение мы фактически находим в случае особенно хорошо исследованной фазы AuCu ² (ср. фиг. 78).

Осаживание в направлении тетрагональной оси c по отношению к кубической решетке составляет приблизительно 3%; в направлениях боковых осей a решетка соответственно вытягивается. Изменение объема при превращении очень мало (0,1%). Соотношение осей c/a составляет приблизительно 0,94—0,95 (или $a/c = 1,06—1,07$). Эта фаза появляется и тогда, когда медь наполовину заменяется серебром, или золото приблизительно на $1/3$ — палладием или платиной³.

Кристаллизация упорядоченных фаз, как уже сказано в преды-

¹ Johansson C. H. u. Linde J. O., Ann. Physik (4), Bd. 78, S. 439—460, 1925, Bd. 82, S. 449—476, 1927.

² Johansson C. H. u. Linde J. O., Ann. Phys. (4), Bd. 78, S. 439—460, 1925, Bd. 82, S. 449—478, 1927. — Gorsky H., Z. f. Physik, Bd. 50, S. 64—81, 1928. — Le-Blanc M., Richter K. u. Schiebold E., Ann. Physik (4), Bd. 86, S. 929—1005, 1928. Ohshima K. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 63, S. 210—223, 1930. — Dehlinger U. u. Graf L., Z. f. Physik, Bd. 64, S. 359—377, 1930. Preston G. D., J. Inst. Met., London, Vol. 46, P. 477—480, (1931 II) — Graf O., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 248—254, 1932. — Eisenhut O. u. Kaupp E., Z. f. Electrochem., Bd. 37, S. 466—473, 1931.

³ Wise E. M. a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., S. 276—307, 1933.

дущем разделе, происходит в виде кубической пространственноцентрированной решетки (решетка хлористого цезия). Эта последняя может рассматриваться и как сильно осаженная гранецентрированная решетка (ср. разд. 29). Фактически такая упорядоченная фаза, которая образуется из кубической гранецентрированной фазы твердого раствора, была найдена Йогансоном и Линде в виде PdCu ¹. По Вайзу и Ишу (Wise a. Eash) она появляется в сплавах золота, меди и палладия при содержании палладия выше 25%².

Часто наблюдаются переходы, когда вместе с упорядочением возникают тетрагональные пространственноцентрированные решетки, которые можно рассматривать как несколько осаженные по отношению к кубическим пространственноцентрированным. По Бумму и Делингеру это имеет место в случае твердого раствора с составом AuMn ³ и по Вайзу и Ишу в случае меднозолотых сплавов, в которых золото частично заменено палладием⁴. Такое расположение атомов представляет третью возможность наложения друг на друга плоскостей куба, усаженных различными атомами, согласно первоначальному типу строения (Bauplan) кубической гранецентрированной решетки.

Можно представить также, что другие кристаллические плоскости попеременно усажены атомами каждого рода. При плоскости октаэдра это привело бы к тригональной решетке, которая опять-таки должна быть осажена в направлении оси c по сравнению с чистым случаем упаковки шаров, где отношение $c/a = 1,63$ (ср. разд. 13). Такая фаза фактически встречается в системе платина—медь при составах, близких к PtCu ⁵.

Наконец, атомы могут располагаться еще более сложным образом. В платинородных сплавах найдены две фазы этого рода, обе с составом PtCu , имеющие, однако, кубическую решетку⁶. Одна из них, исследованная более подробно, отвечает простейшей возможности построения кубической гранецентрированной решетки из атомов двух родов, находящихся в соотношении 1:1. Упорядочение атомов здесь происходит без изменения решетки, поэтому не входит в круг процессов, описываемых в этом разделе.

Судя по исследованиям AuCu и также CuPd , свойства упорядоченных и неупорядоченных фаз с различной решеткой принципиально сходны и различаются лишь немногим больше, чем свойства неупорядоченных и упорядоченных фаз с одинаковой решеткой (ср. предыдущий раздел⁷). Итак, если отвлечься от электропроводности (ср. разд. 24), различия окажутся сравнительно небольшими, однако при переходах,

¹ Johansson C. H. u. Linde J. O., Ann. Physik (4), Bd. 78, S. 439—460, 1925, Bd. 82, S. 449—478, 1927. — Linde, J. O., Ann. Physik (5), Bd. 15, S. 243—251, 1932.

² Wise E. M. a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., S. 276—307, 1933.

³ Rumm H. u. Dehlinger U., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 23—25, 1924.

⁴ Wise E. M., u. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr. Inst. Met. Div., S. 276—307, 1933.

⁵ Johansson C. H. u. Linde J. O., Ann. Physik (4), Bd. 82, S. 449—478, 1927.

⁶ Ibidem.

⁷ Nowack L., Z. f. Metallkde., Bd. 22, S. 94—103, 1930. — Röhl H., Z. f. Physik, Bd. 69, S. 302—312, 1931. — Ann. Physik (5), Bd. 18, S. 155—167, 1933. — Seemann H. J. u. Vogt E., Ann. Physik (5), Bd. 2, S. 976—990, 1929. — Seemann H. J., Z. f. Metallkde., Bd. 24, S. 299—301, 1932. — Svensson B., Ann. Physik (5) Bd. 14, S. 699—711, 1932. Vogt E. u. Kirneger H., Ann. Physik (5), Bd. 18, S. 756—770, 1933.

сопровождаемых изменениями решетки, значительно труднее получить упорядоченное состояние с неискаженными свойствами.

Переход в упорядоченную фазу влечет сильные изменения в структуре¹. В меднозолотых сплавах с составом, близким к AuCu, превращение, даже если оно происходит чрезвычайно медленно, всегда ведет к ясно выраженной мартенситной структуре. Это происходит потому, что при переходе в тетрагональную решетку каждый кубический кристалл, вероятно, распадается на три группы одинаково ориентированных тетрагональных кристаллов, которые лежат своими осями приблизительно параллельно кубическим² (ср. разд. 13). При нагреве выше температуры превращения из такой тонкопереплетенной ткани различно ориентированных кристаллических пластинок снова образуется первоначальный твердый раствор.

Переход в упорядоченное состояние, если он происходит при низких температурах, например вследствие закалки и отпуска, связан с явлениями упорядочения³ (ср. разд. 51 и 52). Последнее сохраняется после полного превращения, и его можно устранить лишь путем очень длительного отпуска при температурах, близких к температуре превращения. Вследствие этого обычное охлаждение AuCu и аналогичных фаз ведет к твердым и хрупким промежуточным состояниям⁴. Меднозолотые и другие сплавы, в которых происходит это превращение, поддаются обработке лишь в закаленном состоянии. О механических свойствах меднозолотых сплавов будет подробнее рассказано в разд. 51.

Электропроводность сплавов в промежуточном состоянии значительно меньше, чем можно ожидать для упорядоченного состояния.

Согласно рентгеновским исследованиям превращение из заторможенного состояния происходит следующим образом. Сначала образуется тетрагональная решетка⁵. Сверхструктурные линии, происходящие вследствие упорядочения атомов, обнаруживаются лишь при более высоких температурах или соответственно более длительном отпуске. Сначала они сильно расширены—это объясняется тем, что очень маленькие упорядоченные и неупорядоченные области решетки сменяют друг друга⁶ (ср. разд. 9).

¹ Kurnakow N. S., Zemczuzny S. F. a. Zasedatelew M., J. Inst. Met., London, vol. 15, P. 305—331, (1916 I)—Grube G., Schönmann G., Vaupe l F. u. Weber W., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 201, S. 41—74, 1931. — Haughton Z. a. Rayne R. J., Inst. Met., London, vol. 46, P. 457—480, 1931 II. — Le-Blanc M. u. Wehner G., Ann. Physik (5), Bd. 14, S. 481—509, 1932. — Taylor, R., J. Inst. Met., London, vol. 54, P. 255—273, 1934 I.

² Oshima K. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 63, S. 210—223, 1930. — Dehlinger U. u. Graf L., Z. f. Physik, Bd. 64, S. 359—377, 1930. — Graf O., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 248—254, 1932.

³ Nowack L., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 94—103, 1930. — Wise E. M. Growell W. S., a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr. Inst. Met. Div. P. 363—412, 1932. — Schuch E., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 145—147, 1933.

⁴ Kurnakow N., Zemczuzny S. a. Zasedatelew M., J. Inst. Met. London, vol. 15, P. 305—332, 1916 I.—Sterner—Rainer L., Z. f. Metallkde, Bd. 17 S. 162—165, 1925., Bd. 18, S. 143—148, 1926.—Broniewski W. a. Weselowski K. C. R. Acad. Sci. Paris, Vol. 198, P. 569—571, 1934.

⁵ Oshima K. a. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 63, S. 210—223, 1930. — Dehlinger U. u. Graf L., Z. f. Physik, Bd. 64, S. 359—377, 1930. — Graf O., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 248—254, 1932.

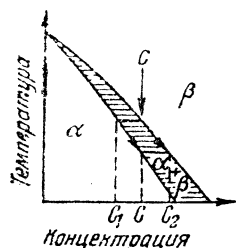
⁶ Borelius G., Johansson C. H. u. Linde I. O., Ann. Physik (4) Bd. 86, S. 291—318, 1928. — Dehlinger U. u. Graf L., Z. f. Physik, Bd. 64 S. 359—377, 1930.

В железных сплавах, а именно FeCr^1 и FeV^2 , кристаллизующихся в кубической пространственноцентрированной решетке, также в последнее время обнаружены превращения решетки, связанные с явлением упорядочения. Точные зависимости в этом случае пока не вскрыты. Во всяком случае фаза, устойчивая при низкой температуре, имеет сложную решетку. Упорядочены в ней атомы или нет, является неустановленным. Присадка никеля постепенно устраняет превращение фазы FeCr .

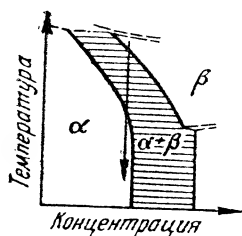
27. Нормальные превращения в сплавах

В предыдущих разделах мы преимущественно занимались такими превращениями металлов и сплавов, которые происходили в фазах стехиометрического состава. В процессе участвовали только обе модификации одинакового химического состава.

Согласно учению о фазах обе эти модификации могут быть в равновесии друг с другом только при температуре превращения. Отклонения от этого правила мы называем гистерезисом и с точки зрения учения о фазах относим это явление за счет того, что при известных обстоятельствах скорость реакции принимает измеримые значения, лишь несколько отступив от температуры превращения. Представление это оспаривается Делингером, который рассматривает гистерезис как существенный признак известных превращений³.



Фиг. 85. К превращению сплава.



Фиг. 86. К превращению промежуточной фазы.

В общем случае превращение сплава должно было бы отличаться от превращения чистого металла прежде всего тем, что превращение простирается соответственно фиг. 82 на известную температурную область, при прохождении которой обе модификации претерпевают изменения концентрации. Если сплав с составом C медленно охлаждается из области высокой температуры β , то по правилу фаз при прохождении области превращения, заштрихованной на фиг. 85, он должен был бы вести себя точно так же, как расплав при прохождении интервала затвердевания. При этом в первую очередь должны были бы образоваться α -кристаллы состава C_1 , иного чем β -кристаллы, и только с дальнейшим ходом превращения их концентрация должна бы приблизиться к концентрации β -кристаллов, которые соответственно должны изменять свой состав до C_2 .

Мы не знаем точно, имеет ли фактически место этот процесс при превращениях сплавов в том виде, как того требует учение о фазах.

¹ Bain E. C. a. Griffiths W. E., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr. Vol. 75, P. 166—213, 1927—Wever F. u. Jellinghaus W., Mitt. Kais. Wilh. Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, Bd. 13, S. 93—108, 143—147, 1931.

² Wever F. u. Jellinghaus W., Mitt. Kais. Wilh. Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, Bd. 12, S. 317—322, 1930.

³ Dehlinger U. Z. f. Physik, Bd. 68 S. 535—542, 1931; Bd. 74, S. 267—290, 192; Bd. 79, S. 550—557, 1932; Metallwirtsch., Bd. 12, S. 287—210, 1933.

Полные превращения в сплавах сравнительно редки. Большинство из имеющихся примеров относится к железным сплавам, где все процессы во многих отношениях чрезвычайно сложны, как это будет подробнее показано в следующем разделе. Прочие превращения сплавов, которые соответствуют превращениям основного металла, не были до сих пор подвергнуты подробным исследованиям. Как правило, однако, примеси влияют задерживающе на превращения чистых веществ.

Полное превращение мы наблюдаем в медноцинковых сплавах с 64—62% Cu. Кубическая пространственноцентрированная β -фаза, устойчивая при высокой температуре, переходит здесь при охлаждении в кубическую гранецентрированную, граничащую с медью, α -фазу (фиг. 86).

С понижением содержания меди все меньшая часть β -кристаллов переводится в α -кристаллы, так что здесь мы имеем постепенный переход от превращения к выделению. Исследования превращения β - и α -латуни, о котором будет подробнее рассказано в разд. 48, проведены в большей своей части на сплавах, которые претерпевают если не полное, то все же далеко идущее превращение. Выделение в латуни α -фазы из β -фазы оказывается в этом случае несомненно начальной стадией превращения. Хотя до сих пор мы не имеем точных данных об изменениях концентрации, участвующих в процессе фаз, тем не менее все говорит о том, что выделение и превращение, по крайней мере при медленном охлаждении, происходят так, как того требует правило фаз. Путем длительного выдерживания при соответствующих температурах, подходя к ним и снизу и сверху, всегда одинаково возможно достигнуть состояния равновесия. Это необходимая предпосылка для получения соответствующих линий равновесия на всякой диаграмме состояния, которая лишь в этом случае может быть составлена с такой же точностью, как диаграмма состояния системы медь—цинк¹.

Несколько иначе дело обстоит с переходом при отпуске после задержки фазового превращения (закалки). При этом необязательно, чтобы процессы изменения концентрации, требуемые диаграммой состояния, протекали до конца. Во всяком случае структура сплава, претерпевшего частичное превращение при низкой температуре, значительно отличается от структуры после превращения, происшедшего при более высокой температуре. Основное отличие заключается в форме кристаллов (ср. разд. 11). В первом случае возникают кристаллографически строго ограниченные пластинки, во втором — пластинки или иглы, ограниченные неправильно². В последнем случае кристаллы, очевидно, вырастают из зародышей; в первом — из-за отсутствия диффузии пластинки образуются сразу полной величины.

Зависимость между решетками β - и α -латуни всегда одинакова и строго закономерна. Несмотря на все различия в составе и обработке здесь кубическая пространственноцентрированная β -решетка всегда переходит в кубическую гранецентрированную решетку α -латуни по закону, общему для этих обеих решеток³. Каждый кристалл рас-

¹ Cp. Bauer O. u. Hansen M. Mitt., dtsch. Mat. — Prüf. — Anst. 1927. Sonderheft 4 (Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen).

² Straumanis M. u. Weerts J., Z. f. Physik, Bd. 78, S. 1—16, 1932.

³ Straumanis M. u. Weerts J., Z. f. Physik, Bd. 78, S. 1—16, 1932. — Marzke O. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., S. 64—68, 1933.

падает согласно этому закону на 24 группы различно ориентированных кристаллических пластинок. При спокойном нагревании они вновь переходят в один единственный β -кристалл (ср. разд. 13).

С полным превращением в сплавах с 64 до 62% Cu не связано явление значительного упрочнения. Превращение происходит здесь при очень высоких температурах, и его едва ли можно задержать. Сплавы с меньшим содержанием меди путем закалки и отпуска могут быть сильно упрочнены¹ (ср. разд. 48).

В системе серебро — цинк мы наблюдаем еще одно превращение, очень похожее, судя по диаграмме состояния, на превращение β -латуни. В действительности β -фаза в сплавах серебро — цинк при температуре около 250° переходит путем закономерного процесса роста в другую гексагональную фазу с неупорядоченным распределением атомов (ср. разд. 10)². Однако и здесь при закалке β -фазы проявляется кубическая пространственноцентрированная промежуточная решетка с упорядоченным распределением атомов. Явлений упрочнения при этих переходах не наблюдается.

28. Превращения в железных сплавах

В чистом железе кроме подробно описанных в разд. 23 γ — α - и β — α -превращений при высокой температуре появляется еще δ — γ -превращение. Уже по изменению различных физических свойств было установлено, что δ -фаза представляет не что иное, как α -фазу, область существования которой разбита на две части γ -фазой³.

Рентгеновское исследование установило для δ -фазы ту же кубическую пространственноцентрированную решетку, что и для α -фазы. Наконец, это было с определенностью подтверждено тем, что ряд примесей постепенно уменьшает область существования γ -фазы (фиг. 87) вплоть до полного ее исчезновения⁴. Вследствие этого возникает замкнутое поле γ -фазы в обширной области α -твердого раствора.

О переходе δ -фазы в γ -фазу в чистом железе и в сталях пока ничего определенного неизвестно. В чистом железе, а также в присутствии примесей, приводящих к появлению замкнутого γ -поля, при наличии этих примесей в количестве $\frac{2}{5}$ предельного (для замыкания γ -области) содержания, переход связан с распадом зерен δ -фазы (по Гейнцелю)⁵. При более высоком содержании примесей из первоначального δ -кристалла возникает ряд приблизительно одинаково ориентированных α -кристаллов; при содержании примесей выше $\frac{4}{5}$ предельного количества изменений структуры при двойном переходе δ — γ , γ — α

¹ Homerberg V. O. a. Shaw D. N., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr. Vol. 70, P. 365—374, 1924. — Williams R. S. a. Homerberg V. O., Trans. Amer. Inst. min. Met. Engr., V. 70, P. 375—389, 1924. — Matsuda T., J. Inst. Met., London, vol. 39, P. 67—109, 1928. — Hansen M., Z. f. Physik, Bd. 59, S. 466—496, 1930; Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 149—154, 1930.

² Petrenko G. J., Z. f. anorg. allg. Chem., Vol. 165, P. 297—304, 1927. — Straumanis M. u. Weerts J., Metallw., Bd. 10, S. 919—922, 1931. — Weerts J., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 265—270, 1932.

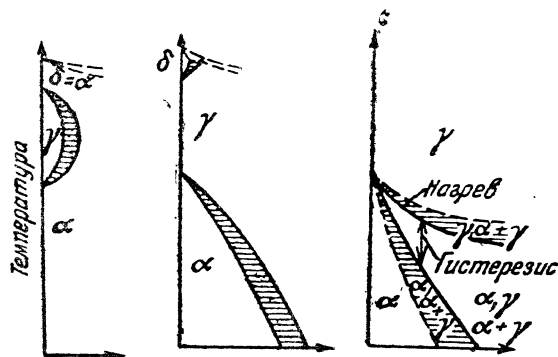
³ Wever F., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 154, S. 294—307, 1926, Mitt. Kais. Wilh. — Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, Bd. 9, S. 152—155, 1927. — Schmidt W., Erg. Techn. Röntgenkde, Bd. 3, S. 194—201, 1933.

⁴ Cp. Wever F., Mitt. Kais. Wilh. — Inst. Eisenforsch., Düss. Bd., 12, S. 183—186, 1931; Arch. f. Eisenhüttwes., Bd. 2, S. 739—748, 1928/29. — Köster W. u. Tonn W., Arch. f. Eisenhüttwes., Bd. 7, S. 193—200, 1933/34.

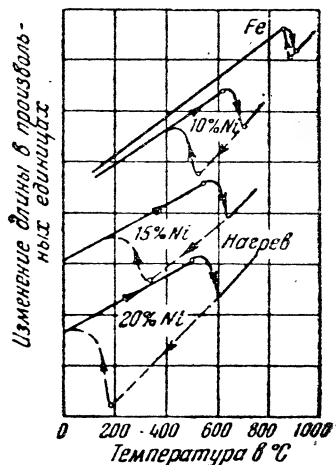
⁵ Heinzl A., Arch. f. Eisenhüttwes., Bd. 7, S. 479—482, 1933/34.

больше не наблюдается. Если после этого $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение может иметь место, то оно должно протекать в основном примерно так же, как в чистом железе. Явления упрочнения, связанные с фазовым превращением при переходе из замкнутого γ -поля, были установлены в железо-вольфрамовых сплавах¹.

О влиянии примесей на железо нам придется еще говорить в разделе 58. В ряде случаев свойства железных сплавов в значительной мере зависят от процесса $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения. По диаграмме состояния имеются только две возможности: $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение передвигается к более высоким или к более низким температурам; правило фаз в обоих случаях предусматривает одновременное расширение превращения в гетерогенную область.



Фиг. 87—89. К превращению в сталях.



Фиг. 90. Гистерезис линейного расширения при нагреве железоникелевых сплавов (по Хонда и Миура).

Особый интерес в техническом отношении представляют те железные сплавы, в которых $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение благодаря легирующим примесям постепенно сдвигается к температурам, ниже комнатных (фиг. 88). Таковыми системами, образующими открытое поле γ , являются железо—никель, железо—марганец и железо—кобальт. Однако процесс превращения, особенно в двух первых системах, не был обнаружен с полной достоверностью, несмотря на то, что они изучены довольно подробно. Превращение, как это показывает фиг. 90, на примере изменений длины некоторых железо-никелевых сплавов, связано с температурным гистерезисом². Поэтому кривая изменений какого-либо свойства при охлаждении и $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении проходит при гораздо более низкой температуре, чем при нагреве и $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении. Гистерезис растет по мере увеличения концентрации приме-

¹ Sykes W. P., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div. P. 307—312, 1931.

² Honda K. a. Miura S., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 16, P. 745—753, 1927., Trans. Amer. Soc. St. Treat., Vol. 13, P. 270—279, 1928. — Merica P. D., Trans. Amer. Soc. St. Treat., Vol. 15, P. 881—884, 1929. — Gossels G., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 182, S. 19—27 1929. — Gürtler W. u. Anastasia des. L., Z. f. Metallkde Bd. 23, 1931. S. 180—190, 1931. — Dehlinger U, Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 112—116, 1934.

сей. Результаты опытов (фиг. 89), представлены кривыми, соответствующими превращению при нагреве As_3 и превращению при охлаждении Ar_3 . Обычно кривые наносятся в виде двойной линии, так как превращение в обоих случаях распространяется на известную температурную область.

В системе железо—марганец положение аналогично положению со сплавами железо—никель¹.

Рентгенографические исследования железомарганцевых сплавов, произведенные Эманом (Öhman), говорят далее о том, что в этих сплавах изменений концентрации, предусматриваемых правилом фаз, не происходит². Решетка α , возникающая при охлаждении, неизменно имеет одинаковую величину, приблизительно соответствующую полному содержанию марганца, даже при наличии значительных количеств γ -железа. Поэтому надо принять, что названные превращения принципиально отличны от нормального превращения чистого железа и сплавов с малым содержанием никеля или марганца. Объяснение нужно искать, повидимому, в том общеизвестном факте, что при введении некоторых примесей в железо, образующих твердый раствор по типу замещения, их способность к диффузии сильно уменьшается (отсюда, например, повышение температуры рекристаллизации и прочности при высоких температурах). Очевидно, при известном содержании таких веществ наступает связывание движения атомов во время процесса превращения, чему в большой мере способствует то, что в перечисленных примерах превращение при введении примесей сдвигается к более низким температурам. Мы получаем таким образом другой механизм превращения, характеризуемый сильным температурным гистерезисом.

Переход решетки в железоникелевых сплавах как при охлаждении, так и при нагревании протекает строго закономерно, и притом совершенно аналогично этому процессу в углеродистой стали, описанному в следующем разделе³.

В сплавах с более высоким содержанием никеля и марганца охлаждение ниже линии превращения приводит к установлению мартенситной структуры и значительному упрочнению (ср. разд. 61). Явления, наблюдаемые при этом, очень сходны с явлениями при образовании мартенсита в углеродистой стали (ср. след. раздел). При особенно высоком содержании никеля для того, чтобы получить мартенситные иглы, требуется охлаждение ниже 0° .

Гистерезис, аналогичный гистерезису, наблюдаемому у этих сплавов, наступает по Веферу (Wever) и Ланге (Lange) и в кобальтохромовых сплавах при переходе от кубической гранецентрированной к плотноупакованной гексагональной решетке⁴.

В тройных системах железа с замкнутым полем γ ($Co + Ni$, $Co + Mn$) гистерезис $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения сохраняется; примеси к двойным системам с открытым полем γ , вновь суживающие γ -область, не

¹ Scott H., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div., P. 284—306. 1931. — Krivobok V. N. a. Wells G., Trans. Amer. Soc. Steel Treat., Vol. 20, P. 807—820, 1932.

² Öhmann E., Z. f. Physik. Chem. (B), Bd. 8, S. 81—110, 1930.

³ Joung J., Proc. Roy. Soc., London (A), Vol. 112, P. 630—641, 1926. — Wassermann G., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 6, S. 347—351, 1932/33. — Dehlinger U., Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 112—116., 1934.

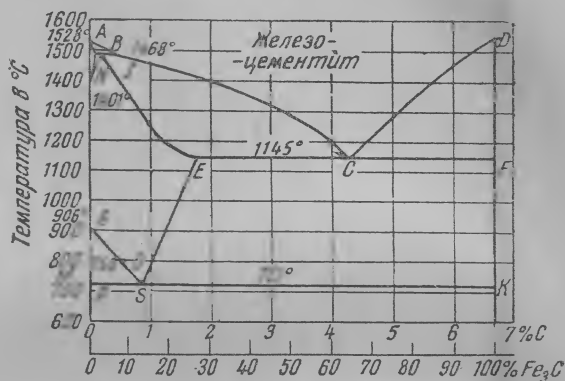
⁴ Wever F. u. Lange H., Mitt. Kais. — Wilh. — Inst. — Eisenf. Düsseld. Bd. 12, S. 353—363, 1930.

устраняют гистерезиса¹. Это в особенности относится к влиянию углерода. Интересно, что примесь алюминия к железоникелевым сплавам по Кестеру (Köster) уничтожает гистерезис² уже при небольшом содержании алюминия.

29. Эвтектоидный распад углеродистой стали

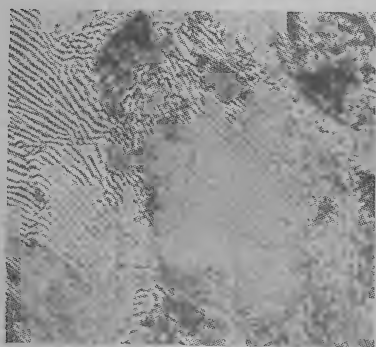
Особый случай превращения представляет эвтектоидный распад. Тщательные исследования ряда систем с эвтектоидом вскрыли в них в высшей степени сложные и разнообразные процессы.

Важнейшей системой этого рода является углеродистая сталь, в которой по диаграмме состояния (фиг. 91) γ -твердый раствор с 0,9% С должен при 720° претерпевать эвтектоидный распад на α -железо и карбид железа (Fe_3C). Стали с меньшим содержанием углерода (доэвтектоидные) или с большим (заэвтектоидные) должны сначала выделить ту или иную избыточную фазу, раньше чем произойдет эвтектоидный распад.



Фиг. 91. Диаграмма состояния системы железо-углерод.

Происходит ли превращение при медленном охлаждении по этой схеме, до сих пор не совсем ясно. Только в стали, содержащей не слишком большое количество примесей, затрудняющих диффузию, как никель или марганец, установление равновесия происходит беспрепятственно³. Именно таким образом возникает известная перлитная структура медленно охлажденных углеродистых сталей (фиг. 92). Что процесс, который к этому приводит, является процессом роста, ясно из кривых превращения при различных температурах, лежащих несколько ниже температуры превращения (фиг. 93)⁴. Из кривых фиг. 95 видно также, что скорость превращения при определенной температуре оказывается наибольшей и при повышении или понижении температуры доходит до исчезающе малых величин.



Фиг. 92. Структура эвтектоидной углеродистой стали. Перлит. 700.

¹ Köster W. u. Tonn W., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 193—200, 1933/34.

² Köster W., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 257—262, 1933/34.

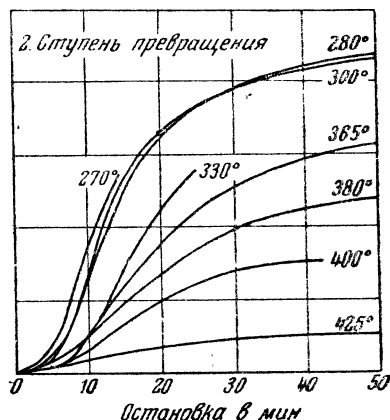
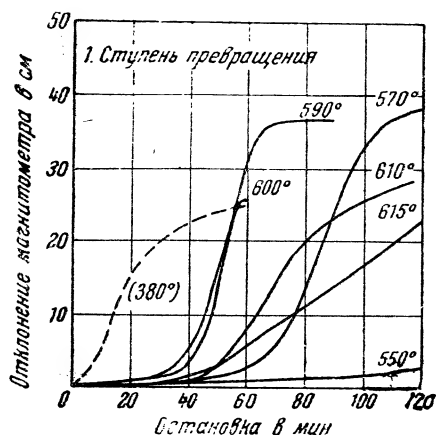
³ Cp. Carpenter H. C. H. a. Robinson J. M., J. Iron Steel Inst., Vol. 123, P. 345—394, 1931; Vol. 125, P. 309—338, 1932; Vol. 127, P. 259—300, 1933. — Esser H., Eilender W. u. Majert H., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 367—370, 1933/34.

⁴ Cp. Weber F., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 5, S. 367—376, 1931/32, Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 270—276, 1932.

Этим объясняется тот давно известный факт, что эвтектоидная критическая точка A_1 в углеродистой стали лежит тем ниже, чем больше скорость охлаждения (фиг. 94).

Портевен и Гарвен нашли далее, что, начиная с определенной скорости охлаждения, эта критическая точка исчезает¹. Тогда появляется, но лишь при гораздо более низкой температуре, другая критическая точка (фиг. 96) — мартенситная точка M , наблюдаемая уже и при большей скорости охлаждения и независимая от этой последней.

Ряд обширных исследований, в особенности Бэйна и Вефера, показал, что в некоторых сталях можно обнаружить даже три различные области превращения (фиг. 95)².



Фиг. 93 и 94. Ход превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ (появление магнитного состояния) в хромо-никелевой стали при различных температурах (по Веферу и Ланге).

После первой, уже описанной нами ступени превращения, следует температурный интервал, в котором (в противовес прежним взглядам на этот вопрос) можно долгое время сохранить аустенит без распада³.

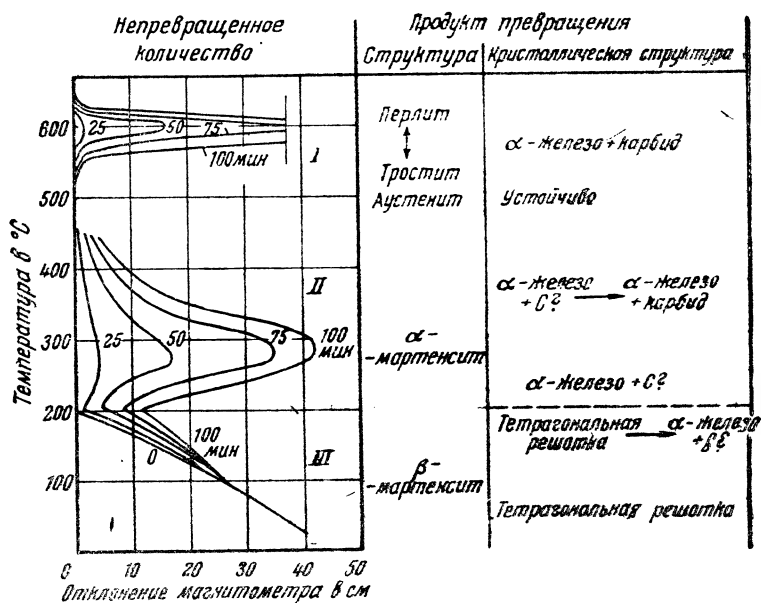
¹ Portevin A. a. Garvin M., Rev. Metallurg. Vol. 14, P. 604—606, 1917; J. Iron Steel Inst., Vol. 99, P. 469—563, 1919. — Schneider W., Stahl u. Eisen, Bd. 42, S. 1577—1584, 1922. — Matsushita T., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 12, P. 7—25, 1923. — Gebhardt K., Hanemann, H. u. Schrader A., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 2, S. 763—771, 1928/29. — Esser H. u. Eilender W., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 4, S. 113—144, 1930/31. — Wever F. u. Engel N., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 12, S. 93—114, 1930.

² Davenport E. S. a. Bain E. C., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div., S. 117—144, 1930. — Wever F., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 5, S. 367—376, 1931/32; Z. f. Metallkde., Bd. 24, S. 270—276, 1932. — Wever F. u. Engel N., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 12, S. 93—114, 1930. — Wever F. u. Lange H., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 14, S. 71—83, 1932; Bd. 15, S. 179—185, 1933. — Wever F. u. Jellinghaus W., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 14, S. 85—89, 105—118, 1932; Bd. 15, S. 167—177, 1933. — Wever F. u. Naeser G., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 15, S. 37—47, 1933. — Jellinghaus W., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 15, S. 15—20, 1933. — Lange H., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 15, S. 263—269, 1933. — Bocharov A. A., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 20, S. 168—170, 1933. — Upton G. B., Trans. Amer. Soc. Met., Vol. 22, P. 690—727, 1934. — Steinberg S. u. Süsin V., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 537—538, 1933/34.

³ Portevin A. a. Garvin M., J. Iron-Steel Inst., Vol. 99, P. 469—563, 1919. — Lewis D., J. Iron-Steel Inst., Vol. 119, P. 427—441, 1929.

Затем идет область, сходная с первой ступенью превращения, в которой, однако, кинетика превращения и структура иные (фиг. 94). Превращение здесь начинается гораздо быстрее, затем протекает медленнее, чем в первой стадии, и часто остается незавершенным. Структура при низких температурах — ярко выраженная мартенситная, переходящая с повышением температуры в трооститную форму (очень мелкозернистый перлит), которая, вероятно, образуется как вторичная из мартенситной.

Наконец, третья ступень превращения (частично налагающаяся на вторую) характеризуется по фиг. 95 тем, что при охлаждении



Фиг. 95. Схематическое изображение процессов превращения в сталях при различных температурах.

с определенной температуры внезапно (скачкообразно) образуется ряд мартенситных пластинок. Превращенное количество почти независимо от времени пребывания стали при данной температуре; начиная с мартенситной точки и при более низких температурах, оно все время увеличивается, пока при определенной нижней границе превращение не завершится полностью. Исследования Ганеманна и Вистерера (Hanemann u. Wiester) ясно показывают это внезапное образование мартенситных нгп в монокристаллах¹. По Шейлю превращенное количество в большой мере зависит от внешних условий, особенно от напряжений².

О механизме этих процессов известное представление нам дают новейшие рентгенографические исследования³. Содержащий углерод

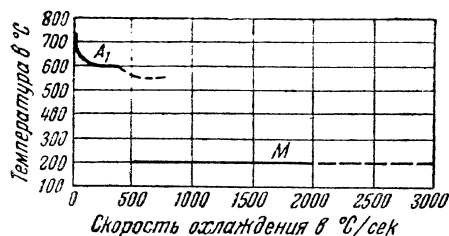
¹ Hanemann H. u. Wiester H. J., Arch. f. Eisenhüttwes. Bd. 5, S. 377—382 1931/32. — Wiester H. J., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 276—277, 1932.

² Tamann G. u. Scheil E., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 157, S. 1—21, 1926. — Scheil E., Arch. f. Eisenhüttwes., Bd. 2, S. 375—388, 1928/29; Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 183, S. 98—120, 1929, Bd. 207, S. 21—40, 1932.

³ Cp. Kurdjumow G., Arch. f. Eisenhüttwes., Bd. 6, S. 117—123, 1932/33.

аустенит обладает кубической гранецентрированной решеткой (фиг. 97). Узлы решетки усажены только металлическими атомами, в то время как атомы углерода вкраплены между ними там, где для них имеется больше всего места (центр куба) ¹.

Опыты Курдюмова показали, что при резком охлаждении возникает не эвтектоидная смесь α -железа и цементита, а однородная тетрагональная фаза ². Эта последняя очень близка к α -железу. Тетрагональная форма решетки выражена тем определеннее и объем ее (Rauminhalt) тем больше, чем выше содержание углерода в стали ³, поэтому мы можем принять, что в этой решетке еще содержится углерод. Так как по Бэйну кубическая пространственнотцентрированная



Фиг. 96. Влияние скорости охлаждения на температуру превращения углеродистой стали с 0,97% C (по Веферу и Энгелю).

решетку соответственно фиг. 99 и 100. Потому что выделившийся углерод при известных условиях травления служит причиной появления характерных для троостита почернения и шероховатости мартенситных игл ⁶. Приблизительно при 300° образуются стабильные карбиды, вероятно через посредство богатых углеродом промежуточных форм ⁷.

решетка α -железа может получиться из гранецентрированной решетки железа путем осаживания (фиг. 97) ⁴, то тетрагональная решетка поэтому представляет не что иное, как промежуточную решетку, искаженную непродиффундировавшим углеродом. При более умеренном охлаждении или при отпуске на низкие температуры углерод быстро выделяется и притом, повидимому, в элементарной форме ⁵. В структуре, выявленной травлением, можно различить переход в кубическую

¹ Westgren A. a. Phragmen G., J. Iron Steel Inst., Vol. 105, P. 241—270, 1922. — Wever F. u. Rütten P., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 6, S. 1—6, 1925.

² Fink E. Z. a. Campbell E. D., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 9, P. 717—754, 1926. — Seljakow N., Kurdjumow G. u. Goodzow N., Z. f. Physik, Bd. 45, S. 384—408, 1927. — Honda K. u. Sekito S., Arch. Eisenhüttwes., Bd. 1, S. 527—536, 1927/28 Sci. Rep. Tōhoku Univ., V. 17, P. 743—760, 1928. — Wever F. u. Engel N., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 12, S. 93—114, 1930.

³ Kurdjumow G. u. Kaminsky E., Z. f. Physik, Bd. 53, S. 696—707, 1929. — Sekito S., Sci. Rep. Tōhoku Univ., Vol. 18, P. 69—77, 1929. — Wever F. u. Engel N., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 12, S. 93—114, 1930. — Öhman E., J. Iron Steel Inst. V. 123, S. 445—463, 1931.

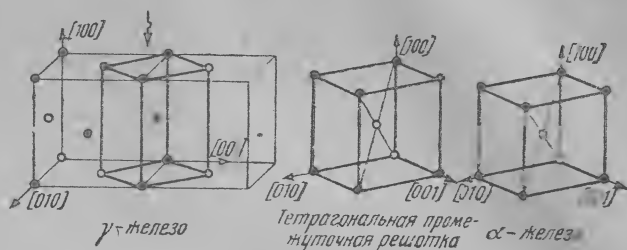
⁴ Bain E. C., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Vol. 70, P. 25—46, 1924, Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 9, P. 752—754, 1926.

⁵ Kurdjumow G. u. Kaminsky E., Z. f. Physik, Bd. 53, S. 696—707, 1929. — Kurdjumow G., Z. f. Physik, Bd. 55, S. 187—198, 1929. — Kurdjumow G. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 64, S. 325—343, 1930. — Öhman E., J. Iron Steel Inst., Vol. 123, P. 445—463, 1931. — Wever F. u. Lange H., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld. Bd. 14, S. 71—83, 1932. — Nishijama Z., Sci. Rep. Tōhoku Univ., Vol. 22, P. 565—569, 1933.

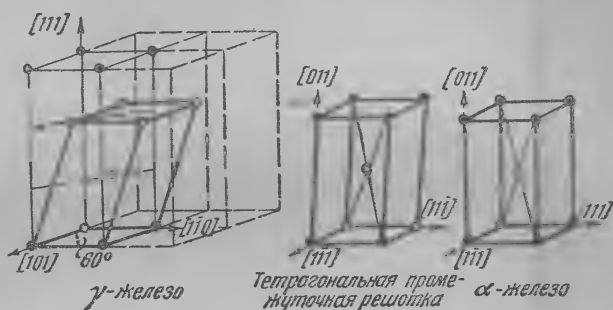
⁶ Gabhard K., Haneman H. u. Schrader A., Arch. f. Eisenhüttwes., Bd. 2, S. 763—771, 1928/29. — Maurer E. u. Riedrich G., Arch. f. Eisenhüttwes., Bd. 4, S. 95—98, 1930/31.

⁷ Wever F. u. Lange H., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld. Bd. 15, S. 179—185, 1933. — Lange H., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 15, S. 263—269, 1933.

Механизм перехода от гранецентрированной к пространственно-центрированной решетке надо, однако, рассматривать не как осаживание, а как процесс сдвига (фиг. 98)¹ (ср. разд. 13). Этот процесс при достаточно низкой температуре протекает принципиально одинаково во всех сталях, а также в чистом железе, однако углерод фиксирует промежуточную решетку, мало отличающуюся от конечного состояния, подобно тому как мы это представляем при переходе путем осаживания.



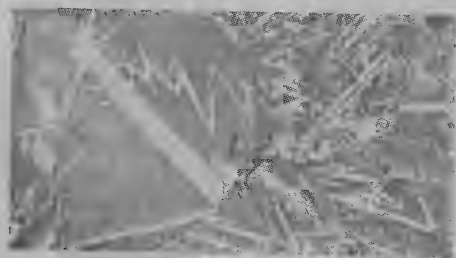
Фиг. 97. Изменения решетки углеродистой стали согласно представлению об осаживании.



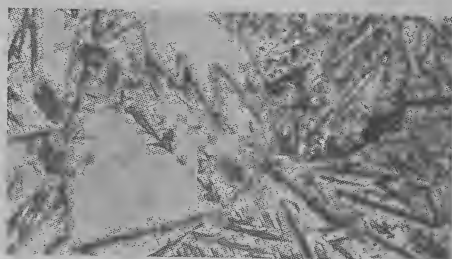
Фиг. 98. Изменения решетки углеродистой стали согласно представлению о сдвиге.

Вторая и третья ступени превращения представляются поэтому двумя различными формами, в которых может происходить подобного рода процесс сдвига. На второй ступени кинетика превращения определяется процессом диффузии (тепловые движения в решетке); превращение проходит по невыясненному до сих пор в отношении времени закону. На третьей ступени, напротив, только какое-либо внутреннее или внешнее воздействие может внезапно привести к частичному превращению.

Важнейшей причиной такого воздействия является снижение тем-



Фиг. 99. После закалки с 1125°.



Фиг. 100. После отпуска при 200°.

Фиг. 99 и 100. Структура после травления закаленной и отпущенной углеродистой стали с 1,7% С. $\times 150$ (по Ганеманну).

¹ Kurdjumow G. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 64, S. 325—343, 1930.—
 Mehl. R. F., Barrett Chr. S. a. Smith D. W., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr.,
 Iron Steel Div., P. 215—258, 1933.

пературы ниже мартенситной точки. Тогда независимо от перехода решетки при температуре, лежащей выше известной границы, происходит выделение углерода из тетрагональной решетки.

Представление о сдвиге основывается на том, что между решетками аустенита и феррита в большинстве случаев имеется строгая кристаллографическая взаимозависимость (ср. разд. 13). Впрочем и первичный цементит в эвтектоидных сплавах также располагается закономерно по отношению к первоначальному аустениту¹. Если поэтому эвтектоидный распад углеродистой стали задерживается быстрым охлаждением, то это превращение при низкой температуре происходит принципиально сходно с каким-нибудь другим процессом превращения кубической гранецентрированной решетки в кубическую пространственноцентрированную. То обстоятельство, что углерод с γ -железом образует твердый раствор по типу внедрения, а не по типу замещения, служит причиной появления тетрагональной промежуточной решетки. (По той же причине и при закалке железо-азотных сплавов появляется промежуточная тетрагональная решетка²).

В качестве второй стадии процесса следует выделить углерода, а в качестве третьей — коагуляция (Zusammenballen) углерода с образованием цементита.

В закаленных сталях с высоким содержанием углерода аустенит, как правило, претерпевает превращение лишь частично³. Он разлагается затем при температурах, лежащих между температурами двух последних стадий процессов. Соответственно с этим при отпуске закаленных сталей наблюдаются три объемных и тепловых эффекта⁴: 1) вследствие выделения углерода или перехода от тетрагональной решетки к кубической, 2) вследствие распада остаточного аустенита, 3) вследствие образования цементита. Эти три процесса объясняют и прочие изменения свойств при отпуске закаленных сталей⁵.

Обе последние ступени превращения приводят в углеродистой стали к высокой твердости, увеличивающейся с содержанием углерода (ср. разд. 60). Эта твердость вследствие выхода углерода из тетрагональной решетки изменяется лишь незначительно, и притом в сто-

¹ Mehl R. F., Barret Ch. S. a. Smith D. W. Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div., P. 215—258, 1933.

² Eisenhut O. u. Kaupp E., Z. f. Electrochem., Bd. 36, S. 392—404, 1930. — Lehrer E., Z. f. Elektrochem., Bd. 36, S. 460—473, 1930. — Hagg G., Z. f. Physik, Chem. (B), Bd. 8, S. 455—474, 1930.

³ Ср. Tamaru K. a. Sekito S., Sci. Rep. Tōhoku Univ., Vol. 20, P. 377—394, 1931. — Esser H. u. Bungardt W., Arch. Eisenhüttwes., Bd. 7, S. 585—586, 1933/34. — Mikami M. Sci. Rep. Tōhoku Univ., Vol. 23, P. 213—241, 1934.

⁴ Tammann G. u. Scheil E., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 157, S. 1—21, 1926. — Hanemann H. u. Traeger L., „Stahl u. Eisen“, Bd. 46, S. 1508—1514, 1926. — Merz A. u. Pfannenschmidt G., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 167, S. 241—253, 1927. — Scheil E., Arch. Eisenhüttwes., Bd. 2, S. 375—388, 1928/29. — Sato S., Sci. Rep. Tōhoku Univ., Vol. 18, P. 303—316, 1929. — Stäblein E. u. Jäger H., Arch. Eisenhüttwes., Bd. 6 S. 445—451, 1932/33. — Wever F. u. Naeser G., Mitt. Kais.-Wilh. Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 15, S. 37—47, 1933. — Esser H. u. Cornelius H., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 693—697, 1933/34.

⁵ Honda K. Sci. Rep. Tōhoku Univ., Vol. 6, P. 149—152, 1917. — Matsushita T., Sci. Rep. Tōhoku Univ., Vol. 7, P. 43—52, 1918. — Saito S., Sci. Rep. Tōhoku Univ., Vol. 9, P. 281—287, 1920. — Fraenkel W. u. Heymann E., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 134, S. 137—171, 1924. — Enlund B. D., J. Iron Steel Inst., Vol. III, P. 305—314, 1925. — Sykes W. P. a. Jeffries Z., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 12, P. 871—904, 1927. — Esser H. u. Cornelius H., Arch. Eisenhüttwes., Bd. 7, S. 693—697, 1933/34.

рону увеличения. Упрочнение при закалке стали поэтому следует объяснять искаженным состоянием пространственноцентрированной решетки.

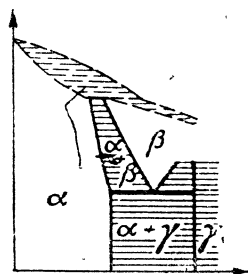
30. Эвтектоидный распад β -фаз в медных сплавах

Еще более сложные процессы, чем в углеродистых сталях, происходят в других сплавах, претерпевающих эвтектоидный распад. С другой стороны, явления, происходящие при этом, во многих отношениях поразительно сходны с процессами, имеющими место в стали, что позволяет предположительно наметить какие-то общие закономерности эвтектоидных распадов¹.

Эвтектоидный распад особенно часто имеет место наряду с превращениями другого рода в промежуточных β -фазах медных сплавов. Эти фазы по Юму-Розери (Hume-Rothery) и Вестгрену (Westgren) характеризуются тем, что в них отношение числа атомов к числу их валентных электронов в решетке (концентрация электронов) составляет 2:3 или очень близкую величину². Это означает также, что состав таких сплавов соответствует в большинстве случаев простой химической формуле, например, CuZn , AgZn , Cu_3Al , Cu_5Sn и т. д.

Насколько мы пока можем судить, β -фазы при высокой температуре являются неупорядоченными твердыми растворами. Процессы упорядочения, повидимому, происходят ниже определенной температуры. Превращение β -латуни, которое вызвало такую ожесточенную полемику, согласно новой точке зрения является чистым случаем упорядочения атомов (ср. разд. 25). В других системах β -фаза устойчива лишь при высоких температурах. В тех случаях, когда она фиксировалась закалкой, очень часто можно было обнаружить переход в упорядоченную форму β_1 . Например β -фаза в системе серебро — цинк, охлажденная до комнатной температуры, дает интерференционные максимумы, свойственные соединению AgZn ³ (ср. разд. 25). А β -фаза медноалюминиевых сплавов, которая может встречаться между 300 и 570° как нестабильная, имеет тогда решетку соединения Cu_3Al ⁴.

Для процессов превращения упорядочение атомов, очевидно, имеет подчиненное значение. Мы можем совсем отвлечься от фазового превращения $\beta \rightarrow \beta_1$, и рассматривать упорядоченную β_1 -фазу как особую форму β -фазы.



Фиг. 101. Схематическое изображение эвтектоидного распада в медных сплавах.

¹ Cp. Kurdjumow G., Physik Z. Sowietunion, Bd. 4, S. 488—500, 1933.—Dehlinger U., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 205—206, 1934.—Wassermann G., Z. f. Met., Bd. 26, S. 256—259, 1934.

² Cp. Westgren A. u. Phragmen G., Metallwirtsch., Bd. 7, S. 700—703, 1928; Trans. Faraday Soc., Vol. 25, P. 379—385, 1929.—Westgren A., Z. f. Metallkde Bd. 22, S. 368—373, 1930, Metallwirtsch., Bd. 9, S. 919—924, 1930; Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 13—38, 1931.

³ Straumanis M. u. Weerts J., Metallw., Bd. 10, S. 919—922, 1931.—Weerts J., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 265—270, 1932.

⁴ Wassermann G., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 133—139, 1934. Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 256—259, 1934.

Эвтектоидный распад β -фаз исследован особенно подробно в системах медь — алюминий и медь — олово. И те и другие сплавы ведут себя в основном одинаково. Как схематически изображено на фиг. 101, α -твердый раствор и кубическая γ -фаза сложного строения (часто обозначаемая также δ -фазой), устойчивы при низкой температуре. Состояния, свойственные высоким температурам, обследованы недостаточно полно, так что наряду с β -фазой при высоких температурах возможно имеются еще и другие фазы.

Эвтектоидное превращение, аналогично тому, как это бывает в стали, может происходить весьма различно в зависимости от термической обработки.

По наблюдениям над медноалюминиевыми сплавами на первой ступени превращения при температуре ниже эвтектоидной прежде всего может произойти одновременное образование обеих стабильных α - и γ -фаз из β -фазы. По исследованиям структуры, произведенным Смитом и Линдлифом, наибольшая скорость превращения наблюдается здесь при определенной температуре (около 525°), при повышении или понижении температуры она уменьшается¹. По Вассерману новые фазы не обнаруживают никакой ориентации по отношению к первичным β -кристаллам или дают только слабые намеки на нее².

При этом образуется такая структура, какую можно ожидать для эвтектоида: она сходна с пластинчатым перлитом (ср. фиг. 92 в предыдущем разделе).

При известных условиях эвтектоидный распад может происходить таким образом, что каждый β -кристалл переходит в параллельный ему γ -кристалл с правильно залегающими в нем α -частицами³. Эта вторая ступень превращения обнаруживается в системе медь — алюминий приблизительно между 500 и 350° . В случае если описанный выше распад задерживается быстрым охлаждением⁴. В системе медь — олово подобный процесс был установлен Бугаковым, Исаичевым и Курдюмовым при отпуске на 200 — 450° образцов, закаленных при комнатной температуре⁵. Скорость превращения увеличивается с увеличением температуры, поэтому не совсем ясно, действительно ли дело идет о двух различных ступенях превращения, или же неупорядоченное расположение кристаллов на первой из них вызвано позднейшей рекристаллизацией. Закономерная взаимозависимость ориентации β -кристаллов и α - и γ -кристаллов определяется сходством кристаллических решеток этих фаз, которое (о чем подробнее сказано в разд. 13) обычно приводит к таким кристаллографическим отношениям. При этом мыслится, что кубическая гранецентрированная решетка твердого α -раствора и кубическая пространственнотцентрированная решетка β -фазы переходят друг в друга вследствие процессов сдвига (сталь, α - и β -латунь и т. д.). Решетка γ -латуни, которая лишь незначительно

¹ Smith C. St. a. Lindlief E. W., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 69—115, 1933.

² Wassermann G., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 133—139, 1934.

³ Ср. Mehl R. F. a. Marzke O. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 123—161, 1931. — Smith D. W., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 48—63, 1933.

⁴ Wassermann G., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 133—139, 1934.

⁵ Isaitschew J. u. Kurdjumow G., Physik, Z. Sowietunion, Bd. 5, S. 6—21, 1934. — Bugakow W., Isaitschew J. u. Kurdjumow G., Physik, Z. Sowietunion, Bd. 5, S. 22—30, 1934.

отличается от кубической пространственноцентрированной тем, что в ней удалено по одному атому из 27^1 , как правило возникает в результате процесса роста.

Микроскопические и рентгенографические исследования быстро охлажденных медноалюминиевых² и меднооловянных сплавов³ вскрыли существование своеобразных решеток, близких к α - и γ -фазам.

Медноалюминиевые сплавы, близкие к эвтектоидному составу, по Обината получают при закалке мартенситную структуру и (повидимому, гексагональную) β' -решетку (лучше писать α'), происходящую вследствие незначительного искажения из кубической гранецентрированной решетки. Это состояние возникает по Вассерману из β -фазы, как только она переохлаждена до температуры ниже 300° . Взаимозависимость ориентировки β -кристалла и β' -кристаллов, как установлено Агеевым и Курдюмовым, та же, что и между β -фазой и α -фазой. Состояние того же рода мы получаем по наблюдениям Хамасуми (Hamasumi) и Нишигори (Nishigori), а также Бугакова, Исаичева и Курдюмова в меднооловянных сплавах с 21—24% Sn, если они охлаждены не слишком резко. β' -решетка образуется подобно мартенситу внезапно, и кристаллы ее не увеличиваются со временем. Причину возникновения этой промежуточной решетки видят в том, что алюминиевые или оловянные атомы вследствие недостаточной способности к диффузии выделяются не до предела растворимости в α -фазе.

Решетку γ' , образованную при определенных условиях, можно рассматривать как γ -решетку, пересыщенную медью. Она образуется только в сплавах сравнительно высокой концентрации. Курдюмов и Стеллецкий нашли эту фазу в медноалюминиевых сплавах с 13—15% Al после очень резкого охлаждения. Исаичев и Курдюмов при отпуске быстроохлажденных меднооловянных сплавов с 24—27% Sn* нашли фазу явно того же типа и определили ее как нестабильную промежуточную фазу перед эвтектоидным распадом. При этом дело идет, по-видимому, о той же гексагональной решетке, в которую устойчиво превращается β -фаза серебряноцинковых сплавов при низких температурах⁴ (ср. разд. 27). Возможно, что найденная Карльсоном (Carlson) и Хеггом (Hägg) в закаленном сплаве приблизительно с 34% Sn искаженная решетка с очень похожим расположением атомов [кубическая пространственноцентрированная решетка с пробелами (Lücken)] является такой же гексагональной решеткой.

Изменения физических свойств, возникающие в результате терми-

¹ Bradley A. a. Thewlis J., Proc. Roy. Soc., Lond., Vol. 212, P. 678—692, 1926.

² Obinata J., Mem. Ryojun Coll. Engng., Vol. 2, P. 205—225, 1929; Vol. 3 P. 87—94, 285—294, 295—298, 1930. — Ageew N. u. Kurdjumow G., Physik Z. Sowietunion, Bd. 2, S. 146—148, 1932. — Smith C. st. a. Lindlief E. W., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div. P. 69—115, 1933. — Bradley A. J. a. Jones P., J. Inst. Met. Lond., Vol. 51, P. 131—162, 1933. I. — Wassermann G. Metallwirtsch., Bd. 13, S. 133—139, 1934. — Kurdjumow G. u. Stelletscky T. Metallwirtsch., Bd. 13, S. 304, 1934.

³ Hamasumi M. a. Nishigori S., Techn. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 10, P. 131—187, 1931. — Carlsson O. u. Hägg G., Z. f. Kristallogr. (A), Bd. 83, S. 308—317, 1932. — Isaitschew J. u. Kurdjumow G., Metallw., Bd. 11, S. 554, 1932; Physik, Z. Sowietunion, Bd. 5, S. 6—21, 1934. — Bugakow W., Isaitschew J. u. Kurdjumow G., Physik. Z. Sowietunion, Bd. 5, S. 22—30, 1934.

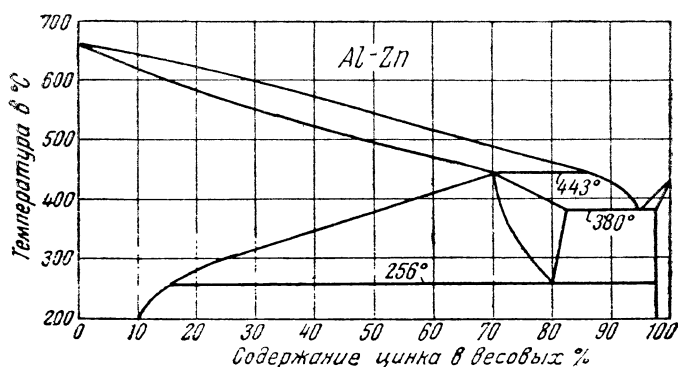
⁴ Straumanis M. u. Weerts J., Metallw., Bd. 10, S. 919—922, 1931. — Weerts J., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 265—270, 1932.

ческой обработки¹ названных медноалюминиевых и меднооловянных сплавов, пока не поддаются строгому согласованию с обнаруженными структурными изменениями. То же можно сказать и о механических свойствах, о которых будет подробнее говориться в разд. 49.

В других сплавах медной группы при эвтектичном распаде, повидому, имеются аналогичные явления².

31. Эвтектичный распад в алюминиевоцинковых сплавах

Следующей технически важной системой, в которой происходит эвтектичный распад β -фазы (фиг. 102), является система алюминий — цинк. β -фаза встречается в широкой области концентраций (15—99% Zn); ее неустойчивость частично объясняет плохие свойства как алюминиевых сплавов с высоким содержанием цинка, так и содер-



Фиг. 102. Диаграмма состояния системы алюминий — цинк.

жащих алюминий цинковых сплавов, преимущественно употребляемых для шприцлитья.

Размер и конфигурация области β -фазы и природа последней до сих пор не выяснены.

Рентгенографические исследования показали, что β -фаза имеет

¹ Matsuda T., J. Inst. Met., Lond., Vol. 39, P. 67—109, 1928 I. — Dahl O. Z. F. Metallkde, Bd. 22, S. 48—52, 1930. — Imai H. a. Hagiya M., Mem. Ryojun Coll. Engng., Vol. 5, P. 77—1932. — Smith C., St. a. Lindlie E. W., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 69—115, 1933. — Bugakow W., Isait-schew J. u. Kurdjumov G., Physik, Z. Sowietunion, Bd. 5, S. 22—30, 1934.

² Ageew N. a. Shoyket D., J. Inst. Met. Lond., Vol. 52, P. 119—129, 1933 II (Ag—Al). — Wassermann G., Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 256—259 (Cu—Be), 1934. — Weibke F. u. Eggers H., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 220, S. 273—292 (Cu—In) 1934. — Weibke F., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 220, S. 293—311, 1934 (Cu—Ga).

³ Rosenhain W. a. Archbutt S. L., J. Inst. Met., Lond., Vol. 6, P. 236—258, 1911 II. — Bauer O. u. Vogel O., Int. Z. f. Metallogr., Bd. 8, S. 101—178, 1916. — Hanson D. a. Gayler M. L. V. J. Inst. Met., Lond., Vol. 27, P. 267—306, 1922 I. — Tanabe T., J. Inst., Met., London, Vol. 32, P. 415—453, 1924 II. — Ishihara F., J. Inst. Met. Lond., Vol. 33, P. 73—90, 1925 I. — Owen E. A. a. Iball I., Philos. Mag. (7), Vol. 17, P. 433—457, 1934. — Schmid E. u. Wassermann G., Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 145—150, 1934.

строение решетки, аналогичное алюминию, и поэтому ее можно рассматривать как одну часть области твердого раствора, которая подразделена разрывом растворимости на два участка¹. Оба участка твердого раствора в простой эвтектической системе с одинаково кристаллизующимися металлами, как например серебро и медь, могут также рассматриваться как принадлежащие к одной области твердого раствора. α -область может быть и вовсе не разделена, а при низких температурах может происходить распад твердого раствора, как в системе золото—никель.

Эвтектоидный сплав приблизительно с 50% Zn после закалки с температур свыше 260° может вначале оставаться гомогенным, но затем при комнатных температурах он очень быстро распадается². Это имеет следствием выделение тепла с разогревом до 100° и выше. Твердость и электрическое сопротивление сначала повышаются, но через несколько минут снова падают. Объем при этом уменьшается.

Точных исследований внутренних процессов, происходящих при этом, до сих пор нет. Тем не менее можно утверждать, что поведение β -фазы в этой системе является гораздо более простым, чем β -фаз в медных сплавах. По новейшим исследованиям каждый β -кристалл превращается в твердый раствор алюминия с выделением частиц цинка³.

На скорость эвтектоидного распада в алюминиевоцинковых сплавах некоторое влияние оказывают примеси⁴. Превращение особенно сильно задерживается прибавлением малых количеств магния (0,1%). В шприцлитье, содержащем магний, эвтектоидный распад β -фазы длится несколько дней.

Старение содержащего алюминий шприцлитья, выражающееся в появлении интеркристаллитной коррозии и хрупкости, первоначально относилось за счет распада β -фазы. Однако введение в качестве исходного материала цинка, почти свободного от олова, показало, что в этом случае интеркристаллитная коррозия в основном отсутствует, особенно при добавках небольших количеств магния⁵ (ср. разд. 19). Содержащие медь сплавы несмотря на это при вылеживании все же становятся хрупкими, вероятно вследствие процесса выделения.

¹ Schwarz M. u. Summa, O., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 369—371, 1932. — Schmid E. u. Wassermann G., Metallw., Bd. 11, S. 386—387, 1932; Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 145—150, 1934. — Owen E. A. a. Iball J., a. Philos. Mag. (7), Vol. 17, P. 433—457, 1934.

² Igarasi J., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 12, P. 33—45, 1924. — Fraenkel W. u. Goetz W., Z. f. Metallkde, Bd. 17, S. 12—17, 1925. — Bauer O. u. Heidenhain W., Z. f. Metallkde, Bd. 16, S. 221—228, 1924. — Rosenhain W., Engineering, Vol. 139, P. 391, 1924. — Tanabe T., J. Inst. Met., Lond., Vol. 32, P. 415—453, 1924 II. — Fraenkel W., Z. f. Metallkde, Bd. 18, S. 189—192, 1926. — Fraenkel W. u. Wachmuth E., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 162—167, 1930. — Meyer H., Z. f. Physik, Bd. 76, S. 268—280, 1932, Bd. 78, S. 854, 1932. — Forschungsarb., Metallkde, Hft. 2, 1932. — Bugakow V., Physik Z. Sowietunion, Bd. 3, S. 632—652, 1933. — Kennedy R. G., Met. & Alloys, Bd. 5, S. 106—109, 124—126, 1934. — Fuller M. L. a. Wilcox R. L., Amer. Inst. min. met. Engr., Techn. Publ. No 572, 1934.

³ Edmunds G., Dr-Diss. Yale Univ., 1929; ср. Fuller M. L. a. Wilcox R. L., Amer. Inst. min. met. Engr., Techn. Publ. N 572, 1934.

⁴ Fraenkel W., Z. f. Metallkde, Bd. 18, S. 189—192, 1926. — Fuller M. L. a. Wilcox R. L., Amer. Inst. min. met. Engr., Techn. Publ. N 572, 1934.

⁵ Anderson E. A. a. Werley G. L., Met. & Alloys, Vol. 5, P. 97—99, 102, 1934.

В. ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБАТЫВАЕМЫЕ СПЛАВЫ

ЛЕГКИЕ МЕТАЛЛЫ

32. Значение термической обработки для легких металлов

Термическая обработка играет большую роль в технологии алюминия и алюминиевых сплавов. Как обыкновенный чистый алюминий, так и большинство алюминиевых сплавов содержат составляющие, которые изменяют свое состояние в зависимости от обработки. В огромном большинстве случаев термическая обработка основана на процессах выделения, так как очень многие металлы образуют с алюминием твердые растворы и при высокой температуре имеют значительно большую растворимость, чем при низкой.

В ряде сплавов процессы выделения используются для того, чтобы создавать материалы с особенно высокими механическими свойствами. Из этих улучшаемых сплавов известнейшими и важнейшими являются те или иные разновидности дуралюмина. Кроме того, теперь употребляется еще большое число других улучшаемых алюминиевых сплавов, обладающих в известных отношениях преимуществами против дуралюмина.

Путем соответствующего проведения процесса выделения удалось создать сплавы, которые особенно пригодны для проводов воздушных электрических передач.

В ряде случаев растворимость известных составляющих, изменяющаяся с температурой, в большей или меньшей мере препятствует применению данных материалов. Здесь необходимы специальные мероприятия для получения однородных и устойчивых свойств.

К этой группе принадлежит прежде всего технический алюминий, механические свойства, электропроводность и устойчивость против коррозии которого могут получаться весьма различными в зависимости от предварительной обработки.

У алюминиевомагниевого сплава, весьма часто употребляющегося вследствие их особенно высокой химической устойчивости, процесс выделения ведет к тому, что их противокоррозионная стойкость и механические свойства подвергаются при комнатной температуре нежелательным изменениям.

Наконец, в алюминиевых сплавах с высоким содержанием цинка богатая цинком фаза также неустойчива при комнатной температуре.

Сами по себе такие сплавы имеют очень хорошие механические свойства, из-за которых раньше их считали весьма пригодными для фасонного литья. Их применение, однако, становится невозможным вследствие распада богатой цинком фазы, связанного с образованием трещин.

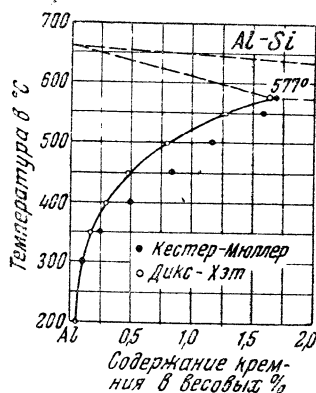
Магниевоы сплавы также могут быть улучшены термической обработкой. Практическое приложение эта обработка имеет до сих пор лишь для фасонного литья.

Улучшаемые алюминиевые сплавы разных типов находят себе все большее применение для высококачественного фасонного литья.

33. Влияние кремния и железа на чистый алюминий

Технически чистый алюминий, изготавливаемый в главнейших индустриальных странах электролитическим путем из глинозема, обычно содержит в качестве главных загрязнений по 0,1—0,5% Si и Fe. Кроме того, в нем иногда имеется до 0,1% Ti. Другие загрязнения присутствуют в очень незначительном количестве.

Железо нерастворимо в алюминии и встречается при отсутствии кремния исключительно в виде фазы FeAl_3 . С увеличением содержания железа прочность алюминия возрастает. Обрабатываемость, противокоррозионная устойчивость и электропроводность (ср. фиг. 106) ухудшаются, поэтому следует стремиться к возможно меньшему содержанию железа. Действие железа совершенно не зависит от предварительной обработки. Технический интерес имеет тот факт, что известное содержание железа, или еще лучше, небольшое содержание титана, вызывает измельчение зерна литого и рекристаллизованного алюминия и его сплавов¹.



Фиг. 103. Растворимость кремния в алюминии.

В противоположность железу влияние кремния на алюминий очень сильно зависит от предварительной обработки. При 577° в твердый раствор входит приблизительно 1,5% Si (фиг. 103), а при 250° меньше 0,1%². Однако при условиях охлаждения, обычных для производства, в твердом растворе может остаться значительно больше 0,1% Si; выделившаяся при низкой температуре часть кремния вызывает некоторые изменения в свойствах сплава. При температурах до 100° твердый раствор алюминия и кремния, повидимому, устойчив, и при вылеживании в нем обычно не наблюдается каких-либо значительных изменений. Правда, в отдельных случаях поведение сплава в химическом отношении после длительного вылеживании при комнатной температуре обнаруживало некоторое изменение³.

Очень сложно и до сих пор окончательно не выяснено влияние одновременного присутствия железа и кремния. В литом состоянии

¹ Röhrig H., Aluminium, Bd. 3, S. 32—39, 1931; Metallwirtsch., Bd. 10, S. 105—111, 1931.

² Köster W. u. Müller F., Z. f. Metallkde, Bd. 19, S. 52—57, 1927. — Dix E. H. a. Heath A. G., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 164—197, 1928.

³ Schaarwächter C., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 250—251, 1933.

могут появиться одна или несколько тройных фаз в форме пластинок, содержащих железо и кремний¹. Они замечательно устойчивы по отношению к отжигу; алюминий поэтому не в состоянии растворить кремний, содержащийся в этих фазах. Лишь выше 577° (температура эвтектики в системе алюминий — кремний) по Шаарвächтеру (Schaarwächter) в литом алюминии исчезают даже грубые включения². По новейшим работам Рерига (Röhrig) и Кеперника (Käpernick) тройная фаза при этом претерпевает сферондизацию, понемногу рассасывается, после чего постепенно, в капельной форме, образуется эвтектика³. После быстрого охлаждения отдельные кристаллические пластинки тройного соединения не образуются вновь, и рядом с кристаллами кремния в сплаве остаются каплевидные образования, дающие мелкозернистую эвтектическую структуру. Это разложение тройной фазы, вероятно, является причиной того, что температура первого отжига оказывает большое влияние на свойства чистого алюминия.

Кремний оказывает упрочняющее действие на механические свойства алюминия независимо от того, входит он в твердый раствор или присутствует в виде свободновыделившихся частиц.

В первом случае это действие сильнее. Если сплав быстро охлаждается с температур выше 300°, наступает повышение прочности и твердости, которое тем больше, чем выше температура нагрева и чем быстрее охлаждение⁴. Упрочняющее действие кремния возрастает с увеличением его содержания, однако, упрочнение бывает заметно даже в алюминии с кремнием в количестве⁵ менее 0,05%. Твердый раствор, фиксированный путем закалки с высокой температуры, разупрочняется после холодной деформации при температурах на 30—50° выше, чем гетерогенная смесь, полученная при отжиге на 300—350°⁶.

Противокоррозионная устойчивость согласно ряду наблюдений прежде всего зависит от высоты температуры прокатки или первого отжига, причем так, что алюминий, подвергнутый однократной обработке при высоких температурах, особенно при высоком содержании железа, ведет себя значительно лучше чем обработанный при более низких температурах⁷. Далее установлено также, что пересыщенный твердый раствор, полученный путем закалки с высоких температур, устойчивее чем гетерогенная смесь или сплав в промежуточном состоянии, возникшем в процессе медленного охлаждения или отжига при низкой температуре⁸.

¹ Gwyer A. G. C. a. Phillips H. L. W., J. Inst. Met., Lond., Vol. 38, P. 29—83, 1927 II. — Fink W. L. a. van Horn, K. R., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 383—395, 1931. — Fuss V., Z. f. Metallkde., Bd. 23, S. 231—236, 1931. — Callender L. H., J. Inst. Met., Lond., Vol. 51, P. 199—214, 1933 I.

² Schaarwächter C., Z. f. Metallkde., Bd. 25, S. 259—251, 1933.

³ Röhrig H. u. Käpernick E., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 591—593, 1934.

⁴ Röhrig H., Z. f. Metallkde., Bd. 16, S. 265—270, 1924.

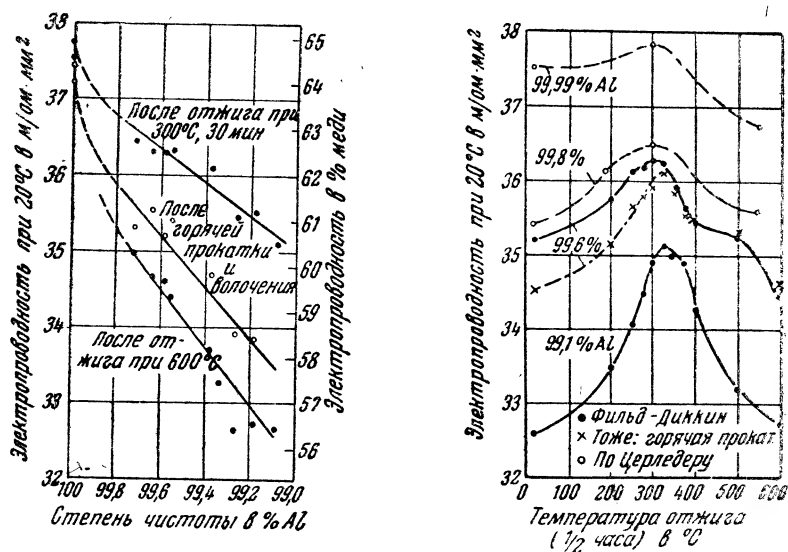
⁵ Göler u. Sachs G., Z. f. Metallkde., Bd. 19, S. 90—93, 1927.

⁶ Bachmann O. u. Köster W., Schweiz. Verb.-Mat. Prüf. Ber. N 6, S. 8—18, 1927.

⁷ Röhrig H., Aluminium, Bd. 3, S. 237—238, 1931.

⁸ Röhrig H., u. Borchert W., Z. f. Metallkde., Bd. 16, S. 398, 1924. — Wiederholt W., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 154, S. 226—237, 1926; Korrosion: Metallschutz Bd. 2, S. 126—133, 1926. — Werner M., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 153, S. 275—293, 1926. — Köster W. u. Müller F., Z. f. Metallkde., Bd. 19, S. 52—57, 1927. — Callendar L. H., Proc. Roy. Soc., Lond. (A), Vol. 115, P. 349—372, 1927. — Röhrig H., Metallwirtsch., Bd. 7, S. 592—507, 1928., Aluminium, Bd. 3, S. 237—238, 1931.

Большое практическое значение имеет для электропроводности алюминиевой проволоки ее предварительная обработка. Для меди проводимость почти исключительно определяется химическим составом и степенью нагартовки; все прочие условия обработки практического значения не имеют. Для алюминия, наоборот, проводимость согласно Фильду и Диккину (Field a. Dickin) при обычных условиях обработки оказывается наивысшей, если температура прокатки лежала около 450° ¹. Электропроводность можно значительно повысить, как это показывают фиг. 104 и 105, промежуточным отжигом катаной проволоки при $300-320^{\circ}$ (300° , 4—6 час.), если этому предшествовало



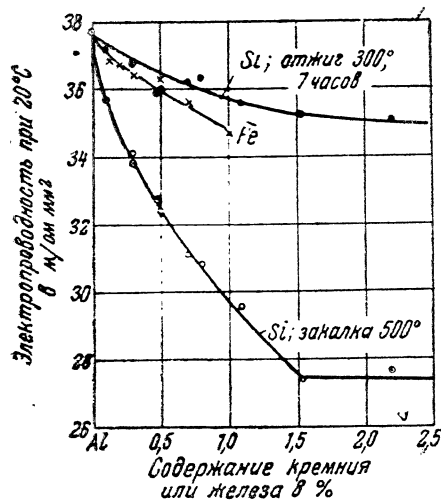
Фиг. 104 и 105. Электропроводность алюминиевой проволоки различной степени чистоты в различных состояниях (по Фильду и Диккину).

достаточное обжатие. Пересыщенный твердый раствор имеет, как ясно из фиг. 106, значительно меньшую проводимость, чем гетерогенная смесь². Так как такой промежуточный отжиг удорожает обработку и, кроме того, несколько снижает конечную прочность твердолощенной проволоки, его применяют лишь в исключительных случаях. Фиг. 104 и 105 показывают границы, в которых при помощи термической обработки может изменяться проводимость алюминия различной степени

¹ Field A. J. a. Dickin J. H., J. Inst. Met., Lond., Vol. 51. P. 183—198. 1933 I.

² Hasumoto H., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 13, P. 229—242, 1925. — Masing G. u. Hohorst G. H., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 5, S. 183—192, 1926. — Bachmann O. u. Köster W., Eidg. Mat.-Prüf.-Anst. Zürich 1927, Ber. N 22. — Bardenheuer P. u. Schmidt H., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst., Eisenforsch. Düsseld., Bd. 10, S. 193—212, 1928. — Bohner H., Aluminium, Bd. 1, S. 12—30, 1928, Bd. 3, S. 276—279, 280—283, 1931. — Z. f. Metallkde., Bd. 19, S. 288—289, 1927, Bd. 20, S. 32—39, 1928; Bd. 26, S. 45—47, 1934. — Guillet L. et Ballay M., Rev. Metallurg., Vol. 27, P. 398—403, 1930. — Suhr J., Rev. Metallurg., Vol. 27, S. 563—569, 1930. — Fraenkel W., Metallw., Bd. 10, S. 643—644, 1931; Bd. 12, S. 159—161, 1933.

чистоты. О влиянии кремния и железа дает представление фиг. 106¹. Для электропроводности алюминия очень вредным является небольшое содержание титана, который часто встречается в алюминии, особенно при изготовлении его по методу Халлунда². Тросы из чистого алюминия для электропередач делаются из твердотянутой проволоки с содержанием минимум 99,5% Al и электропроводностью минимум



Фиг. 106. Влияние кремния и железа на электропроводность алюминия (по Френкелю и Гану).

электропроводностью. Эти примеси так благотворно влияют на механические свойства сплавов, что с избытком компенсируют некоторую потерю в электропроводности. По этой причине было налажено производство бронз для электропроводов, которые, впрочем, не получили широкого распространения. Применение алюминиевых сплавов с определенной термической обработкой, наоборот, успешно разрешило поставленную задачу. Сюда относятся сплавы с малым содержанием кремния и магния, ценные электрические свойства которых уже давно завоевали общее признание (Aludur)³. Соединение Mg_2Si ведет себя в отношении растворимости и электропроводности (фиг. 107) аналогично кремнию в чистом алюминии⁴ (ср. предыд. раздел). Оно дает, однако, гораздо более сильное упрочнение, поэтому сплавы с Mg_2Si находят себе широкое применение уже благодаря одному этому обстоятельству (ср. разд. 36).

Для электропроводов употребляется преимущественно сплав альдрей с 0,55% Si и 0,43% Mg⁵, во Франции принят также весьма

34,5 $\frac{м}{\Omega \cdot м \cdot м^2}$ (равной 60% стандартной электропроводности меди, которая в свою очередь равна 55 $\frac{м}{\Omega \cdot м \cdot м^2}$ = 100%), с прочностью минимум в 18 кг/мм² для проволоки диаметром до 4 мм и 17 кг/мм² для проволоки диаметром выше 4 мм.

34. Алюминиевые сплавы для электропроводов

Давно существует стремление создать особо пригодный для изготовления электропроводов материал путем введения определенных примесей в металлы с высокой эле-

¹ Rosschard M., Bull. Schweiz. elektrot. Ver., Bd. 18, S. 113—122, 1927; ср. Z. f. Metallkde., Bd. 19, S. 288, 1927. — Zeerleder A. u. Bosshard M., Z. f. Metallkde., Bd. 19, S. 459—470, 1927. — Köster W. u. Müller F., Z. f. Metallkde., Bd. 19, S. 52—57, 1927. — Bohner H., Z. f. Metallkde., Bd. 20, S. 8—13, 1928, Aluminium, Bd. 1, S. 12—30, 1929, Z. f. Metallkde., Bd. 26, S. 45—47, 1934. — Guillet M. et Bailay M., Proc. Metallurg., Vol. 27, P. 398—403, 1929. — Fraenkel W., Metallwirtsch., Bd. 10, S. 643—644, 1931. Bd. 12, S. 159—161, 1933.

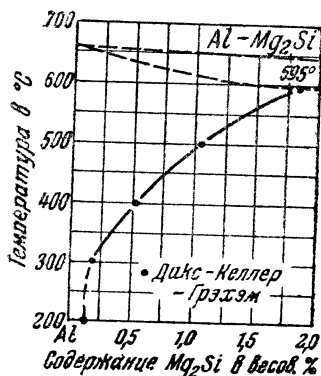
² Bohner H., Met. u. Erz., Bd. 30, S. 334—339, 1933.

³ Hallmann K., Z. f. Metallkde., Bd. 16, S. 433—435, 1924.

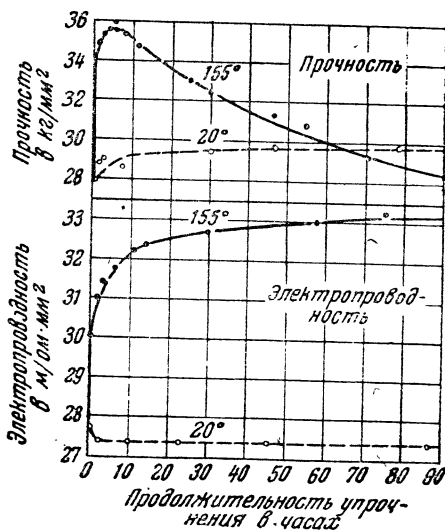
⁴ Zeerleder A. u. Bosshard M., Z. f. Metallkde., Bd. 19, S. 459—470, 1927.

⁵ Zeerleder A. u. Bosshard M., Z. f. Metallkde., Bd. 19, S. 459—470, 1927. — Fuchs A., Z. f. Metallkde., Bd. 19, S. 361—362, 1927.

сходный сплав альмелек (0,6% Si и 0,7% Mg)¹. Высокие механические свойства и хорошая электропроводность достигаются в этих сплавах не только благодаря тому, что их закаливают и отпускают обычным способом, но также и вследствие того, что после горячей прокатки (на диаметр около 16 мм) их закаливают с 520—560°, дают обжатие холодной протяжкой по меньшей мере на 90% и длительно отпускают при 140—160°². При этом вследствие наложения процессов разупрочнения и упрочнения наступает небольшая потеря прочности, при значительном повышении электропроводности (фиг. 108). Этот способ применяется на



Фиг. 107. Растворимость Mg_2Si в алюминии.



Фиг. 108. Влияние вылеживания и отпуска на прочность и электропроводность проволоки из сплава альдрей (0,45 Mg; 0,6% Si), волооченой с 12 до 2,8 мм после закалки с 555° (по Грубе и Фаупелью).

практике как наиболее удобный. При вылеживании сплав продолжает еще испытывать небольшие изменения³. Для кабелей требуется прочность проволоки минимум 30 кг/мм² и электропроводность минимум 30 $\frac{м}{\Omega \cdot мм^2}$.

В качестве сплавов для электропроводов рекомендуются еще сплавы, содержащие медь, кальций (монтегаль)⁴ и литий (телекталь), свойства которых, однако, уступают свойствам альдрей⁵.

Альдрей таким образом в известной степени оправдал себя, однако во многих случаях еще предпочитают употреблять кабели из чистого алюминия со стальными жилами (сердечником).

Известные трудности возникли благодаря тому, что сопротивление усталости альдрей было сначала переоценено, в то время как оно имеет решающее значение для срока службы кабеля вследствие коле-

¹ Suhr J., Rev. Aluminium, P. 411, 1927. — Dusangey E., Rev. Gen. Electr. vol. 21, P. 303—305, 1927.

² Zeerleder A. u. Bosshard M., Z. f. Metallkde, Bd. 19, S. 459—470, 1927. — Grube G. u. Vaupel F., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 84—88, 1933.

³ Schwinning W. u. Dörgerloh E., Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 91—92, 1934.

⁴ Sander W., Z. f. Metallkde, Bd. 19, S. 21, 1927.

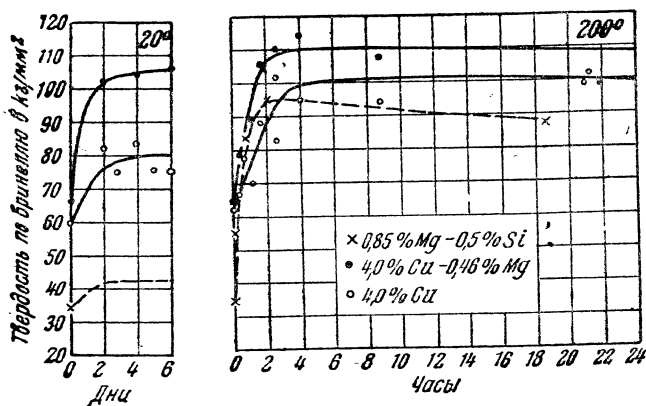
⁵ Bohner H., Aluminium, Vol. 1, S. 12—30, 1929.

⁶ Semitt H., Aluminium, Vol. 1, S. 3—11, 31—42, 1929.

баний его под действием ветра¹. Большое значение имеет при этом и тип подвеса, так как сильное давление, возникающее вследствие неправильного закрепления значительно понижает сопротивление усталости².

35. Улучшаемые алюминиевые сплавы³

Среди улучшаемых сплавов мы различаем две группы: 1) сплавы, улучшающиеся при комнатной температуре, или естественно стареющие, и 2) сплавы, улучшающиеся при повышенных температурах, или искусственно стареющие. Другими словами, одна группа приобретает те механические свойства, которые наиболее благо-



Фиг. 109 и 110. Упрочнение различных алюминиевых сплавов при комнатной температуре и при 200° (по Гайлеру и Престону).

приятны для ее применения, после закалки и последующего вылеживания в течение нескольких дней при комнатной температуре. а другая лишь после отпуска при температуре около 150°.

Это разделение на группы, имея хотя и важное, но скорее практическое значение, не представляет характеристики основных типов сплавов.

По соображениям коррозионной устойчивости большая группа медьсодержащих сплавов находит широкое применение лишь в естественно состаренном состоянии (ср. разд. 42). Из сплавов с искусственным старением по той же причине получили распространение главным образом сплавы, не содержащие меди.

До истечения сроков патента на дуралюмин довольно широко применялись еще искусственно состаренные, не содержащие магния медноалюминиевые сплавы. Полагали, особенно вне Германии, что в их лице найдены сплавы, равноценные дуралюмину в отношении механических и превосходящие его в отношении пластических свойств (ввиду их более легкой обрабатываемости при высокой температуре

¹ Schwinning W., Aluminium, Vol. 1, S. 52—59, 1929.

² Cp. Aluminium—Freileitungen herausg. V. A. W., Lautawerke. Pape, H. M.; Mitt. Wöhler—Inst. Braunsch. Hft. 7, 1930.

³ Cp. Budgen N. F., The Heat—Treatment and Annealing of Aluminium and its Alloys, Lond., 1932, а также Meisner K. L., Z. VDI, Bd. 70, S. 391—400, 1926.

и большой устойчивости закаленного мягкого состояния при комнатной температуре). Однако часто появляющаяся при длительном употреблении на открытом воздухе и особенно вблизи моря внезапно обнаруживаемая интеркристаллитная коррозия (ср. разд. 42) сильно ограничила область применения этого типа сплавов.

С точки зрения теории сплавов нет принципиального различия между сплавами с искусственным и естественным старением. Как показывают фиг. 109 и 110, важнейшие сплавы отличаются лишь величиной эффекта упрочнения при различных температурах улучшения.

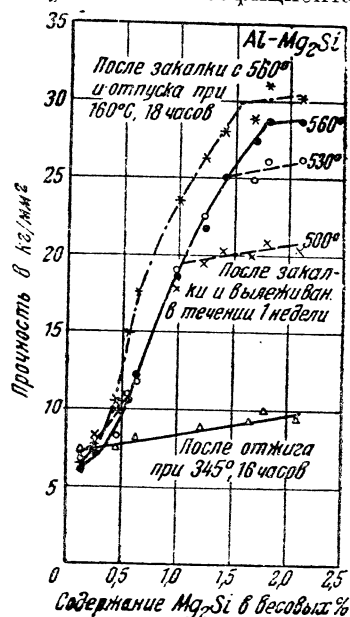
Естественно стареющий дуралюмин уже при комнатной температуре достигает довольно высокого предела текучести и коэффициента прочности. Искусственно стареющие сплавы упрочняются лишь при температурах 100—200°, в то время как при комнатной температуре их механические свойства повышаются гораздо слабее.

36. Сплавы алюминия с силицидом магния

Практически применяемые сплавы с искусственным старением делятся главным образом на две группы.

В сплавах алюминия с силицидом магния составляющей-упрочнителем является фаза Mg_2Si ¹. По фиг. 107 в алюминии растворимы приблизительно до 1,5% Mg_2Si , что соответствует приблизительно 1% Mg и 0,5% Si. Как показывает фиг. 111, прочность и твердость таких сплавов в улучшенном состоянии при содержании Mg_2Si приблизительно в этом количестве сильно повышаются. Для таких сплавов особенно благоприятна по возможности высокая температура закалки.

Более высокое содержание магния, например от 2% и выше, значительно снижает способность к улучшению сплавов алюминия с силицидом магния². Это происходит потому, что растворимость Mg_2Si в алюминии весьма сильно снижается при избытке магния. Избыток кремния, напротив, безвреден и действует скорее благо-



Фиг. 111. Механические свойства сплавов алюминия с силицидом магния (по Диксу, Келлеру и Грэхему).

¹ Hanson D. a. Gayler M. L. V., J. Inst. Met., Lond., Vol. 26, P. 321—359, 1921 II. — Gayler M. L. V., J. Inst. Met. Lond., Vol. 28, P. 213—252, 1922 II. — Heyn E. u. Wetzell E., Mitt. kais.—Wilh.—Inst. Metallforsch. Düssel., Bd. 1, S. 10—18, 1922; ср. Z. Metallkde., Bd. 14, S. 465—467, 1922. — Sander W. u. Meissner K. L., Z. f. Metallkde., Bd. 16, S. 12—17, 1924. — Blough E., Proc. Amer. Soc. Test. Mat., Vol. 24, I, P. 258—264, 1924. — Archer R. S. a. Jeffries Z., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Vol. 71, P. 828—845, 1925. — Kokuba S., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 20, P. 268—298, 1931. — Dix E. H., Keller F., a. Graham R. W., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 404—420, 1931. — Mehl R. F., Barrett Ch. S. a. Rhines F. N., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 203—233, 1932.

² Hanson D. a. Gayler M. L. V., J. Inst. Met., Lond., Vol. 26, P. 321—359 1921 II.

приятно. Поэтому к сплавам такого типа (панталь, алюдур, ульмаль, антикородаль, силмалек, 51S и т. д.)¹, употребляемым в различных странах, следует прибавлять несколько больше кремния, чем это соответствует соотношению $Mg:Si = 2:1$ (вследствие приблизительного равенства атомных весов Mg и Si соотношение весов Mg и Si в Mg_2Si также равно 2:1). Эти сплавы содержат 0,6—2% Mg, 0,5—1% Si и 0,4—1,4% Mn в качестве дополнительно упрочняющей присадки; в последнее время в Германии (панталь) прибавляется до 0,3% Ti в качестве присадки, измельчающей зерно. Сплавы для электропроводов, описанные в предыдущем разделе, также отчасти относятся к этой группе и могут после соответствующей термической обработки употребляться в качестве конструкционных материалов. Термическая обработка состоит из закалки с 510—550° и отпуска при 140—180° с выдержкой до 24 часов. Эти сплавы не употребляются, как дуралюмин, для случаев наивысших нагрузок, а лишь там, где нужна хорошая обрабатываемость при средних механических свойствах и хорошей устойчивости против коррозии. Помимо этого они часто употребляются в неупрочненном состоянии, когда их противокоррозионная устойчивость бывает выше.

Сплавы алюминия и силицида магния хорошо поддаются улучшению даже при сильно повышенном содержании кремния¹. Практический интерес сплавы этого типа представляют главным образом для фасонного литья, так как сплавы с высоким содержанием кремния отличаются особенно хорошими литейными свойствами. Это относится прежде всего к эвтектическому сплаву с 12—13% Si, который с добавкой магния около 0,3% (0,2—0,5%) и 0,5% Mn (или кобальта) широко употребляется в качестве улучшаемого литейного сплава для картеров моторов, головок цилиндров и т. д. (силумин гамма²), а с большим содержанием магния и с присадкой тяжелых металлов, особенно меди и никеля, в качестве поршневого сплава (сплавы: KS 245, Low-Ex, Новазиль или ЕС 124). Эти сплавы употребляются и после горячей деформации с последующей термической обработкой. Они нашли себе широкое применение, особенно в США, в прессованном виде для поршней авиамоторов, испытывающих большие напряжения³.

37. Термически обрабатываемые сплавы алюминия с медью

Второй группой широко применяемых термически обрабатываемых алюминиевых сплавов являются медноалюминиевые сплавы⁴. Как уже

¹ Archer R. S. a. Kempf L. W., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 448—479, 1931. — Sachs G., Z. V. I., Bd. 77, S. 115—120, 1933. — Bauer O., Blumental B., u. Hansen M., Mitt. Dtsch. Mat.-Prüf. Anst. Sonderheft 23, S. 60—65, 1934. — Grieve W. H. a. Deeley R. B., Monthly, J. Inst. Met., P. CI—CV, CXIII—CXX, 1933. — Barrand P., Rev. Aluminium, Vol. 11, P. 2421—2423, 1934.

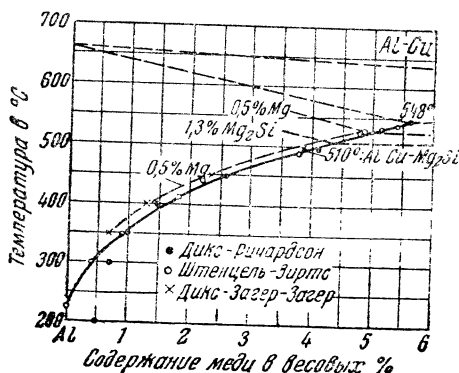
² Sachs G., Z. VDI., Bd. 77, S. 115—120, 1933.

³ Kempf L. W. a. Heil O. H., National Metals Handbook, P. 1085—1087, 1933.

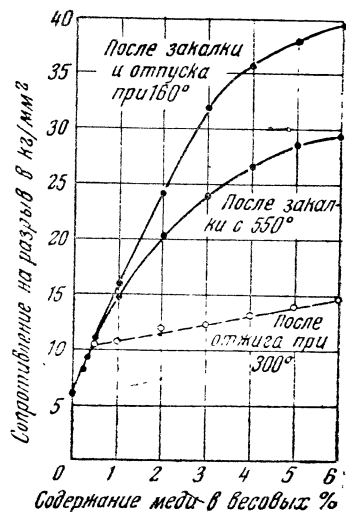
⁴ Merica P. D., Walterberg R. O. a. Scott, H., Sci. Pap. Bur. Stand. N 347, 1919. — Merica P. D., Walterberg R. O. a. Freeman I. R., Sci. Pap. Bur. Stand. № 337, 1919. — Rosenhain W., Archbutt S. L. a. Hanson D. Eleventh Report of the Alloys Research Com. Inst. Mech. Eng., Lond., 1921. — Hanson D. a. Gayler M. L. V., J. Inst. Met. Lond., Vol. 29, P. 491—506, 1923 I. — Blough E., Prog. Amer. Soc. Test. mat., Vol. 24, I, P. 258—264, 1924. — Portevin A. et. Le Chatelier F., Rev. Metallurg., Vol. 21, P. 233—246, 1924. Trans. Amer. Soc.

указано, эти сплавы в качестве прокатываемых в основном вытесняются дуралюмином.

Медь растворяется в алюминии в количестве до 5,5%¹ (фиг. 112). Соответственно с этим наивысший эффект улучшения достигается при содержании около 5% Cu (фиг. 113). В практически применяемых сплавах (лауталь, аэрон и 25 S) содержание меди колеблется обычно в пределах 4—5%; в качестве упрочняющих присадок в эти сплавы добавляется до 2% Si и 1% Mn. Повышение содержания меди до 6% еще не ухудшает спла-



Фиг. 112. Растворимость меди в алюминии.



Фиг. 113. Механические свойства медноалюминевых сплавов (по Церледеру).

вов, и они обладают достаточно ценными свойствами². Эти сплавы закаляются с 510—530°, часто в кипящей воде, и затем отпускаются на 140—150° при выдержке длительностью до 15 часов.

Особенно высокий предел текучести и сопротивление разрыву, правда за счет пластичности, мы получаем, применяя искусственное старение для дуралюмина с относительно высоким содержанием кремния (супер-дуралюмин: 4,5% Cu; 0,5% Mg; 0,5% Mn и 0,75% Si)³. Оправдал ли себя этот сплав, который обнаруживает все недостатки, свойственные искусственно состаренным медьсодержащим сплавам,

Stl. Treat., Vol. 5, 457—478, 1924. — Archer R. S. a. Jeffries Z., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Vol. 71, P. 828—845, 1925. — Meissner K. L., Z. f. Metallkde, Bd. 17, S. 77—84, 369—373, 1925; Bd. 20, S. 16—18, 1928, Met. Ind. Lond., Vol. 26, P. 363—364, 391—393, 439—440, 1926. — Guillet L. a. Galibourg J., Rev. Met., Vol. 23, P. 179—190, 1926. — Göleru. Sachs G. Metallwirtsch., Bd. 8, S. 671—680, 1929. — Gayler M. L. V. a. Preston G. D., J. Inst. met., Lond., Vol. 41, P. 191—247, 1929 I, Vol. 48, P. 197—247, 1932 I. — Kokubo S. a. Honda K., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 19, P. 365—409, 1930. — Schwinning W. u. Strobel E., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 151—153, 1932. — Stenzel W. u. Weerts J., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 353—356, 369—374, 1933.

¹ Dix E. H. a. Richardson H. H., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Vol. 72, P. 560—580, 1926. — Stenzel W. u. Weerts J., Metallwirtsch., Bd. 12, 353—356, 369—374, 1933.

² Bohner H. Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 299—305, 1933.

³ Archer R. S. a. Jeffries Z., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Vol. 71, P. 828—845, 1925. — Meissner K. L., J. Ins. met., Lond., Vol. 44, P. 207—240, 1930 II, Vol. 45, P. 187—208, 1931 I.

известно пока очень немного. На обыкновенный дуралюмин искусственное старение действует также неблагоприятно¹. Причину нужно искать в том, что при искусственном старении фаза CuAl_2 выделяется в очень мелкозернистой форме и тем самым значительно снижает как противокоррозионную устойчивость, так и пластичность сплава² (ср. раздел 42). Напротив, вылеживание при комнатной температуре не вызывает во всех этих сплавах заметных выделений и тем самым не обуславливает ухудшения свойств.

38. Дуралюмин

Только в настоящем дуралюмине в результате естественного старения можно достигнуть высоких механических свойств, ценных и необходимых для практического применения. Из улучшаемых алюминевых сплавов дуралюмин, открытый Вильмом, до сих пор еще является наиболее важным и употребительным³. Теперь, как и прежде, дуралюмин и его аналоги, изготавливаемые после истечения срока патента как в Германии (бондур, ульминиум, игедур и хеддур), так и вне ее (альдаль, авиональ, кольчуг-алюминий⁴) не превзойдены в отношении суммы важнейших для техники свойств: обрабатываемости, прочности и устойчивости против коррозии. Все попытки создать лучшие по свойствам или даже равноценные дуралюмину сплавы могут рассматриваться как неудавшиеся. Усовершенствования в области дуралюмина привели к употреблению плакированных сплавов (ср. разд. 42), а также (для специальных назначений) сплавов, содержащих никель (ср. след. раздел). К дуралюминам относят обычно сплавы с 3,5—5,5% Cu, 0,2% Si, а в последнее время выше 1% Mg, 0,25—1% Mn и выше и 0,25—0,9% Si. В Германии содержание меди в дуралюмине и других аналогичных сплавах обычно удерживается около 4,2%.

Это меньшее, по сравнению со сплавами без магния, количество меди объясняется (фиг. 112) тем, что магний и силицид магния несколько снижают растворимость меди⁵. Содержание магния и марганца тем выше, чем большие требования предъявляются к сплаву в отношении предела текучести и сопротивления на разрыв, повышающихся за счет пластичности (сплавы Дюренских заводов: 681 B $\frac{1}{3}$ = 0,5 Mg; 0,25 Mn и 0,3% Si; 681 B = 0,5 Mg; 0,6% Mn и 0,3% Si⁶).

Сплавы типа дуралюмина, применяющиеся вне Германии, по своему составу незначительно отличаются от оригинальных дуралюми-

¹ Meissner K. L., Z. f. Metallkde, Bd. 17, S. 77—84, 1925. — Met. Ind., Lond., Vol. 26, P. 623—626, 1925; J. Inst. met., Lond., Vol. 44, P. 207—240, 1930 II. — Gayler M. L. V. u. Preston G. D., J. Inst. Met., Lond., Vol. 41, P. 191—247, 1929.

² Göleru. Sachs G., Metallwirtsch., Bd. 8, S. 671—680, 1929. — Stenzel W. u. Weerts J., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 353—356, 369—374, 1933.

³ Wilm A., Metallurgie, Bd. 8, S. 225—227, 1911. — Cohn L. M., Verh. Ver. Bef. Gewerbf., Bd. 89, S. 643—654, 1910, Elektrotechn. u. Maschinenbau, Bd. 30, S. 809—815, 829—833, 1911. — Merica P. D., Waltenberg R. G. a. Scott H., Sci. Pap. Bur. Stand., N 347, 1919. — Konna S., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 11, P. 269—294, 1922. — Beck R., Z. f. Metallkde, Bd. 16, S. 122—127, 1924.

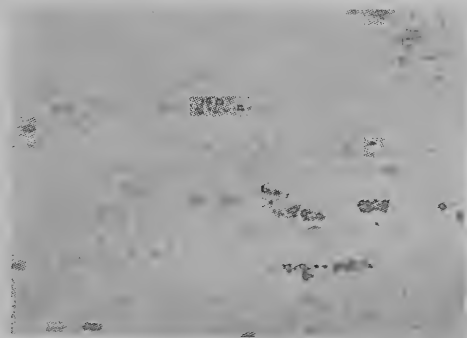
⁴ Anderson R. J., Proc. Amer. Soc. Test. Mat., Vol. 26, II P. 349—377, 1926, Meissner K. L., Z. f. Metallkde, Bd. 17, S. 64—65, 1925. Названия сплавов по большей части являются названиями фирм и объединяют и другие типы сплавов.

⁵ Gayler M. L. V., J. Inst. Met., Lond., Vol. 28, P. 213—252, 1922 II, Vol. 30, P. 139—169, 1923 II. — Dix E. H., Sager G. F. a. Sager B. P., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 119—131, 1932.

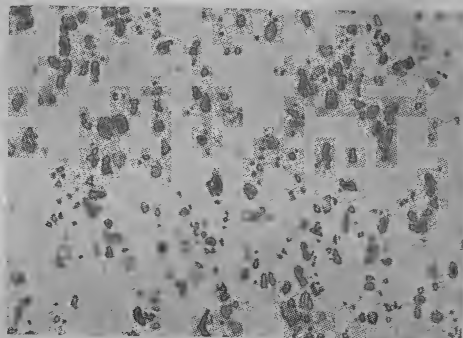
⁶ Meissner K. L. J. Inst. Met., Lond., Vol. 44, P. 207—240, 1930 II.

нов коэффициенты прочности, достижимые в сплавах типа дуралюмина, смотря по составу и предварительной обработке, составляют: текучести 25—40 кг/мм², сопротивление разрыву 38—55 кг/мм², удлинение 23—10%.

О влиянии отдельных составных частей дуралюмина на его свойства известно следующее. Степень чистоты исходного алюминия в отношении кремния не играет роли. Свободный от кремния дуралюмин прочняется при естественном старении так же сильно, как и обычный сплав, содержащий около 0,3% Si¹. Кремний несколько повышает сопротивление разрыву и способствует искусственному старению дуралюмина. Железо является скорее вредной составной частью. Оно



Фиг. 114. Структура листа из дуралюмина. $\times 200$. Травлено 20%-ной HNO_3 .



Фиг. 115. Структура кованой детали из сплава Y. $\times 100$. Травлено 20%-ной HNO_3 .

препятствует улучшению и при высоком содержании весьма заметно ухудшает механические свойства. Причина этого, вероятно, кроется в уменьшении растворимости меди. Из основных компонентов сплава марганец не оказывает заметного влияния на процесс упрочнения. Однако в алюминиевых сплавах он дает очень значительное повышение механических свойств и противокоррозионной устойчивости². Основным улучшающим компонентом является медь³. Свободные от железа медноалюминиевые сплавы, изготовленные из алюминия высокой чистоты, значительно упрочняются при естественном старении⁴ без магния⁵, однако в обычном дуралюмине, содержащем 0,2—0,5% Fe,

¹ Archer R. S., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 19, P. 718—747, 1926. — Meissner K. L., Z. f. Metallkde, Bd. 21, S. 328—332, 1929. — Fraenkel W., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 84—89, 1930. — Gayler M. L. V. a. Preston G. D., J. Inst. Met., Lond., Vol. 48, P. 197—219, 1932 I.

² Meissner K. L., Z. f. Metallkde, Bd. 21, S. 328—332, 1929. — Fraenkel W., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 84—89, 1930. — Kroenig W. Korrosion u. Metallschutz, Bd. 6, S. 25—34, 1930. Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 245—249, 1931. — Gayler M. L. V. a. Preston G. D., J. Inst. met., Lond., Vol. 48, P. 197—219, 1932 I.

³ Cp. Rosenhain W. a. Landsberry F. C. A. H., Proc. Inst. Mech. Engr., Vol. 74, P. 119—339, 1910. — Merica P. D., Waltenberg R. G. a. Finn A. N., Techn. Pap. Bur. Stand., № 132, 1919. — Meissner K. L., Z. f. Metallkde, Bd. 21, S. 328—332, 1929.

⁴ Merica F. D., Waltenberg R. O. a. Scott H., Sci. Pap. bur. Stand., № 17, 1919. — Merica P. D., Waltenberg R. O. a. Freeman J. R., Sci. Pap. bur. Stand., N 337, 1919.

⁵ Meissner K. L., Z. f. Metallkde, Bd. 21, S. 328—332, 1929. — Fraenkel W., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 84—89, 1930.

магний при естественном старении необходим и не может быть заменен другим металлом¹. Напротив, содержание кремния, как уже говорилось, имеет небольшое значение, и мнение, что при старении главной составляющей является соединение Mg_2Si ², неверно. Если, с другой стороны, содержание магния переходит известный предел ($5/12$ содержания меди), то способность сплава к улучшению сильно падает, так как магний вытесняет остальные составляющие из твердого раствора³.

Структура обычного листового дуралюмина обнаруживает (фиг. 114) главным образом включения содержащей марганец и железо фазы (светлые включения). Наряду с этим видны отдельные частички $CuAl_2$ (темные включения), которые не перешли полностью в твердый раствор, особенно у материала, подвергнувшегося сильной ликвации. Сплавы с большим количеством магния содержат, кроме того, включения Mg_2Si .

39. Прочие улучшаемые алюминиевые сплавы

Дальнейшее развитие дуралюмина представляют содержащие никель сплавы, которые были введены в употребление особенно для литых, но отчасти и для кованых поршней и головок цилиндров двигателей внутреннего сгорания. Высоколегированный сплав Y (4% Cu; 1,5% Mg и 2% Ni) закаливается ($500-520^\circ$) обычно ввиду опасности растрескивания не в холодной, а в кипящей воде или масле⁴. Этот сплав упрочняется при многодневном вылеживании или в течение короткого времени при отпуске на 250° . Варьируя режим термической обработки, можно изменять свойства сплава в довольно широких пределах.

Структура сплава (фиг. 115) в соответствии с высоким содержанием в нем тяжелых металлов обнаруживает многочисленные включения фазы, содержащей медь и никель (светлые включения), кристаллов Mg_2Si и содержащей железо фазы (те и другие включения темного цвета). Сплав Y особенно характерен своей высокой прочностью при повышенных температурах⁵. Менее легированные сплавы RR (титановый), которые характерны наличием в них титана и повышенным содержанием железа (RR 56: 2% Cu; 0,8% Mg; 1,3% Ni; 0,1% Ti; 1,4% Fe; 0,7% Si. RR 59: 2,25% Cu; 1,6% Mg; 1,3% Ni; 0,1% Ti; 1,4% Fe и 0,5% Si. RR 66: 1,3% Cu; 0,25% Mg; 0,8% Ni; 0,1% Mn; 0,1% Ti; 1,1% Fe и 1,1% Si) закаливаются с $510-540^\circ$ ($520-535^\circ$) в холодной воде и отпускаются в течение 10—20 час. при $155-175^\circ$ ⁶. Сплав Y и сплав RR 59 применяются главным образом для поковок, ко-

¹ Merica P. D., Waltenberg R. O. a. Scott H., Sci. Pap. Bur. Stand. № 347, 1919. — Kroll W., Met. u. Erz., Bd. 23, S. 225—230, 1926. — Fraenkel W., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 84—89, 1930.

² Rosenhain W., Archbutt S. L. a. Hanson D., 11 Rep. Alloys Res. Com. Inst. mech. Engr., 1921. — Gayler M. L. V. J. Inst. met., Lond., Vol. 28, P. 213—252, 1922 II, Vol. 29, P. 507—528, 1923 I, Vol. 30, P. 139—169, 1923 II.

³ Cayler M. L. V., J. Inst. met., Lond., Vol. 30, P. 139—169, 1923 II.

⁴ Rosenhain W., Archbutt S. L. a. Hanson D., 11 Rep. Alloys Res. Com., Inst. Mech. Engr., 1921. — Bingham K. E. a. Haughton J. L., J. Inst. Met. Lond., Vol. 29, P. 71—112, 1923 I. — Bingham K. E., J. Inst. met., Lond., Vol. 36, P. 137—155, 1926 II. — Archbutt S. L., Bureau Inform. Mond. Nickel Co Nr D 2, P. 2—10.

⁵ Zeerleder A., Bosshard u. Irmann, Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 293—299, 1934.

⁶ Harvay-Bailey R. M., Bureau Inform. Mond. Nickel Co Nr D 2, P. 11—15.

которые должны удовлетворять высоким требованиям в отношении прочности при высоких температурах, в частности для головок цилиндров моторов с водяным охлаждением и для картеров моторов с воздушным охлаждением. Сплав RR 56 в Англии конкурирует с дуралюмином во всех отношениях. Он имеет следующие значения механических свойств: предел текучести 38—42 кг/мм², сопротивление разрыву 44—49 кг/мм², удлинение (на 51 мм) 10—20%, сужение 14—25%, твердость 120—160 кг/мм². Для фасонного литья сплав Y употребляется того же состава, что и для кованных деталей, а сплавы RR несколько изменяются.

Менее важной группой алюминиевых сплавов с естественным старением являются такие сплавы, которые обязаны своей способностью к улучшению фазам $MgZn_2$ и $LiZn_2$ ¹. Такие сплавы (конструктивный и склерон: 7—12% Zn; ~ 3% Cu, ~ 2,5% Mg; ~ 0,1% Li и ~ 1% Mn) находят применение, хотя и в небольшом объеме, ввиду их превосходной обрабатываемости резанием. В сплавах с этими компонентами можно достигнуть очень высоких прочностей (до 60 кг/мм²). Но как раз с высокой прочностью у сплавов, содержащих цинк, связана сильная чувствительность к напряжениям, выражающаяся в том, что обладающие напряжениями от холодного наклепа или нагруженные детали растрескиваются подобно латуни². Испытание их на чувствительность к напряжениям производится следующим образом. Образец в упруго согнутом состоянии помещается в атмосферу водяного пара при 100°. После короткой выдержки образец ломается. У медноалюминиевых сплавов с искусственным старением такое испытание иногда вызывает подобный же результат³. Если цинк и медь вводить в сплавы в количестве ниже определенной границы так, чтобы сопротивление разрыву достигало примерно 50 кг/мм², а содержание марганца сделать высоким, то и в содержащих цинк сплавах чувствительность к напряжениям будет невелика. Своеобразное поведение этих сплавов связано, повидимому, с тем, что они не остаются в противоположность дуралюмину неограниченно долгое время в состоянии пересыщенного твердого раствора и уже при комнатной температуре распадаются с образованием выделений⁴. Большее содержание цинка в алюминиевых сплавах обычно повышает у них способность к диффузии. Вследствие этого процессы выделения передвигаются в сторону более низких температур, прочность при высоких температурах падает раньше, чем у свободных от цинка сплавов и т. д.

Своеобразные и до сих пор полностью не объясненные процессы происходят в двойных цинкалюминиевых сплавах⁵. При повышенном содержании цинка появляется небольшой эффект упрочнения,

¹ Sander W. u. Meissner K. L., Z. f. Metallkde, Bd. 15, S. 180—183, 1923. Bd. 16, S. 12—17, 1924. — Reuleaux O., Z. f. Metallkde, Bd. 16, S. 436—437, 1924. — Scheuer E., Z. f. Metallkde, Bd. 19, S. 16—19, 1927. — Sander W., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 154, S. 144—151, 1926, Z. f. Metallkde, Bd. 19, S. 21, 1927.

² Rosenhain W. a. Archbutt S. L., 10 Rep. Alloys Res. Com., Inst. Mech. Engr., Vol. 1—2, P. 319—515, 1912. — Sachs G., J. Inst. Met., Lond., Vol. 48, P. 184, 1932 I.

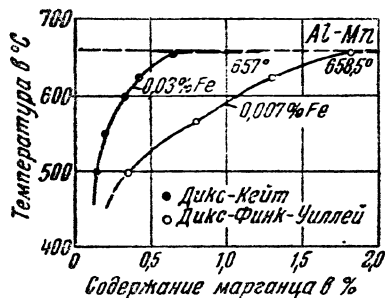
³ Brenner P., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 145—151, 1932.

⁴ Wassermann G., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 158—160, 160—162, 1930.

⁵ Rosenhain W. a. Archbutt S. L., 10 Rep. Alloys Res. Com., Inst. Mech. Engr., Vol. 1—2, P. 319—515, 1912. — Nishimura H., Mem. Kyoto Univ., Vol. 3, P. 133—163, 1924. — Sander W. u. Meissner K. L., Z. f. Metallkde, Bd. 16, S. 12—17, 1924, Triedemann O., Z. f. Metallkde, Bd. 18, S. 18—21, 221—223, 1926. — Fraenkel W., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 84—89, 1930.

к которому присоединяется распад выделившейся β -фазы (ср. разд. 31). Эти процессы, повидимому, целиком устраняют возможность практического применения таких сплавов.

Возможность улучшения имеется еще в ряде других двойных алюминиевых сплавов, например в алюминий-серебряных¹, алюминий-бериллиевых², алюминий-литиевых³, алюминий-хромовых⁴, алюминий-кадмиевых⁵, алюминий-никелевых⁶ и, вероятно, также и в алюминий-оловянных. Однако, до сих пор все эти сплавы не приобрели практического значения.



Фиг. 116. Растворимость марганца в алюминии.

Известное распространение имеют сплавы с 1—1,5% Mn (мангаль, алюман и AW 15), которые отличаются от чистого алюминия главным образом повышенной прочностью и твердостью⁷. По новейшим исследованиям марганец растворим в очень чистом алюминии в количестве до 1,8%⁸, однако небольшое содержание железа сильно снижает растворимость марганца; повидимому, аналогично действует и кремний (фиг. 116). Противокоррозионная устойчивость при содержании марганца в пределах 1,2—1,5% лучше, чем при содержании ниже 1,0%⁹.

Алюминий-кремнистые сплавы с содержанием до 13% Si (силумин), употребляемые преимущественно для фасонного литья, находят себе некоторое применение и в качестве прокатываемого материала. После закалки они становятся заметно прочнее и тверже вследствие перехода в твердый раствор кремния в количестве до 1—1,5%¹⁰.

40. Обработка улучшаемых алюминиевых сплавов¹¹

Изготовление полуфабрикатов из улучшаемых алюминиевых сплавов и дополнительная обработка при производстве готовых изделий ведутся в основном таким же образом, как и при чистом алюминии.

¹ Kroll W., Met. u. Erz., Bd. 23, S. 555—557, 1926. — Hansen M., Z. f. Metallkde., Bd. 20, S. 217—222, 1928. — Naturwissenschaft., Bd. 16, S. 417—419, 1928.

² Kroll W., Met. u. Erz., Bd. 23, S. 613—616, 1926. — Archer R. S. a. Fink W. L., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 616—646, 1928. — Masling G. u. Dahl O., Wiss. Veröff. Siemens-Konzern, Bd. 8, S. 248—256, 1929.

³ Assmann P. Z. f. Metallkde., Bd. 18, S. 51—54, 1926.

⁴ Fink W. L. a. Freche H. R., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 325—334, 1933.

⁵ Blumenthal B. u. Hansen M., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 671—674, 683—685, 1932.

⁶ Fink W. L. a. Willey L. A., Amer. Inst. min. met. Engr., Techn. Publ. No 569, 1934.

⁷ Budgen N. F., The Heat Treatment and Annealing of Aluminium and its Alloys, London, P. 92 f, 1932.

⁸ Dix E. H. a. Keith W. D., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 315—335, 1927. — Dix E. H., Fink W. L. a. Willey L. A., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 335—354, 1933.

⁹ Bosshard M., Alluminio, Lol, P. 361—367, 1932.

¹⁰ Fraenkel W., Z. f. Metallkde., Bd. 22, S. 84—89, 1930.

¹¹ Cp. Röhrig, H., Metallwirtsch., Bd. 7, S. 502—507, 1928. — Budgen N. F., The Heat-Treatment and Annealing of Aluminium and its Alloys, London, 1932. — Zeerleder A. v. Technologie des Aluminiums und seiner Leichtregierungen, Leipzig 1934. — Bachmetew E. F., Mitt. Forsch.-Inst. Luftfahrtmat. (russisch) No 1, 1933.

Слиток не должен иметь ни пустот, ни шлаков, ни резко выраженных ликвационных включений. Чтобы помешать появлению газовых пузырей и плён в готовом изделии, при плавке и выстаивании жидкого металла нужно избегать всякого перегрева и соприкосновения с водяным паром и водородом. Сильные перемешивания ванны и неравномерная разливка ведут к возникновению включений глинозема. С зеркала металла в разливном ковше необходимо удалять плёнку окислов с тем, чтобы она не была захвачена струей льющегося металла. Сама струя должна течь непрерывно, так как в этом случае она защищена от дальнейшего окисления оболочкой окислов, через которую жидкий металл льется как через шланг. Образование усадочных раковин и других пустот, возникающих при затвердевании, можно в значительной мере избежать путем очень медленного наполнения кокиля (поворотный кокиль, кокиль Цюблина). В медьсодержащих сплавах тем же приемом можно задержать и ликвацию в слитке, в которой эти сплавы обнаруживают склонность¹, и достигнуть равномерного распределения металлических включений (CuAl_2 , FeAl_3 , MnAl_6 и т. д.). В противном случае названные включения ведут к сильно выраженной строчечной структуре (Zeilengefüge) и волокнистому излому (Holzfaserbruch). Капли «вышота» (Schwitzperlen), состоящие из эвтектики $\text{Al} - \text{CuAl}_2$, удаляются фрезеровкой².

Температуры горячей прокатки и прессовки берутся несколько ниже, чем для чистого алюминия, вследствие присутствия низкоплавких эвтектик. В то время как чистый алюминий может обрабатываться при температурах приблизительно до 550° , верхняя граница для сплавов лежит немного выше 500° . Дуралюмин обрабатывается при 450° . При горячей прокатке допускается постепенное падение температуры примерно до $270-350^\circ$.

У прессованных профилей лучшие свойства достигаются путем применения в качестве заготовки предварительно прессованных прутков. Часто при прокатке исходным материалом служат также предварительно прессованные заготовки или прокованные слитки.

Перед холодной прокаткой горячекатаная заготовка подвергается по возможности длительному отжигу при 350° продолжительностью по крайней мере в несколько часов. Допустимое обжатие между двумя промежуточными отжигами при условии правильного их проведения колеблется для большинства сплавов в пределах 50—75%. Аналогичным образом дело обстоит и при волочении прутков, проволоки и труб из прессованной заготовки.

Закалка безмедистых сплавов производится с температур 520— 550° , сплавов с медью с $500-520^\circ$ после выдержки при температуре нагрева в течение 10—20 минут. Закалка производится в холодной воде. Дуралюмин и сплав У вылеживаются после закалки 3—5 дней, в течение которых достигают полного упрочнения. Остальные сплавы отпускаются при $150-175^\circ$ в течение 10—20 часов. Детально о проведении термической обработки будет говориться в следующем параграфе.

Листы, прутки и профили после закалки всегда бывают несколько покороблены и должны поэтому пройти операцию правки. Правку про-

¹ Bauer O. u. Arndt H., Z. f. Metallkde, Bd. 13, S. 497—506, 559—564, 1921. — Fraenkel W. u. Goedecke W., Z. f. Metallkde, Bd. 21, S. 322—324, 1929. — Woronow S. M. Z. f. Metallkde, Bd. 21, S. 310—316, 1929. — Bohner H., Aluminium, Bd. 3, S. 3—19, 1931, Bd. 4, S. 24—30, 1932.

² Scheuer E., Metallw., Bd. 10, S. 947—951, 1931.

изводят при помощи особых приспособлений, например многовалкового правильного стана (Rollenrichtmaschine), растяжной машины (Streckmaschine), обыкновенных прокатных валцов и стана для правки труб и прутков (Frielwalzwerke). Правка производится обычно до наступления полного упрочнения. Она часто вызывает весьма желательное повышение предела текучести, не снижая сколько-нибудь значительно удлинения.

Твердость, предел текучести и сопротивление разрыву улучшаемых сплавов могут быть увеличены за счет удлинения и пластичности путем холодной обработки. В авиационной промышленности для ряда случаев такой дополнительно нагартованный материал (полутвердый, твердый) применяется охотнее, чем только улучшенный, в особенности вследствие значительно более высокого предела текучести.

Чтобы достигнуть правильного сочетания обоих процессов, следует сначала улучшить материал и лишь затем подвергнуть его холодной деформации (ср. фиг. 61)¹. Более удобный, казалось бы, путь, а именно: сначала нагартовать мягкий закаленный материал, а затем его улучшить, у алюминиевых сплавов не дает надеждающе высоких механических качеств. Загибочные работы, глубокая штамповка, давяльные работы и т. д. обычно производятся с мягким материалом.

Для сплавов с природной твердостью может оказаться полезным умеренный нагрев на 100—200°². При мягком дуралюмине радиус загиба должен быть в 1—1,5 раза больше толщины материала, при твердом — по меньшей мере в 2,5—3 раза.

При отжиге улучшенного материала температура нагрева должна быть выше или длительность отжига дольше, чем для нагартованного неулучшенного (несколько часов при 430—455°)³. Применяя после указанного нагрева очень медленное охлаждение в печи приблизительно до 350—300°, можно избежать нового нежелательного упрочнения. Состояние равновесия, особенно в медьсодержащих сплавах, устанавливается при низких температурах очень медленно.

41. Методы термической обработки (улучшения)⁴

Методы правильного проведения термической обработки (улучшения) с целью получения высоких механических свойств без порчи обрабатываемого материала для всех улучшаемых сплавов являются принципиально одинаковыми, однако детально известны они и описаны до сих пор лишь для алюминиевых сплавов. Нагрев перед закалкой (гомогенизация) производится обычно в железных ваннах (фиг. 117) со смесью равных частей нитрата калия и натрия, нагреваемой газом или электричеством. Ради достижения равномерности температуры, нужно следить за тем, чтобы обрабатываемый материал отстоял от стенок ванны по меньшей мере на несколько сантиметров.

¹ Wilm A., Metallurgie, Bd. 8, S. 225—227, 1911. — Cohn L. M., Verh. Ver. Gewerbeff., Bd. 89, S. 643—614, 1910; Elektrotechn. u. Maschinenbau, Bd. 30, S. 809—815, 829—833, 1911. — Meissner K. L., Z. f. Metallkde, Bd. 17, S. 77—84, 1925, Bd. 24, S. 88—89, 1932. — Fraenkel W., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 172—176, 1931.

² Fuss W., Metallwirtsch., Bd. 9, S. 301—304, 1930.

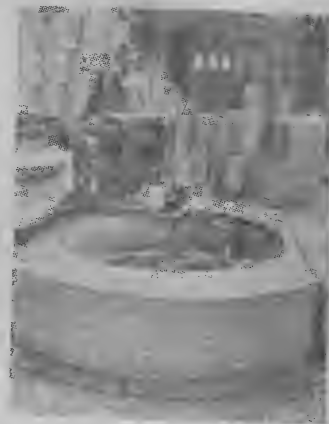
³ Budgen H. F. The Heat Treatment, P. 169.

⁴ Cp. Anderson R. J., Met. & Alloys, Vol. 1, S. 721—726, 775—780, 1930. Iron Age, Vol. 126, P. 696—698, 1930. — Budgen N. F., The Heat Treatment a. Annealing of Aluminium and its Alloys, London, 1932. — Zeerleder A., Technologie des Aluminiums und seiner Leichtlegierungen, Leipzig, 1934.

Механическая мешалка или специальное устройство нагрева должны обеспечить, кроме того, перемешивание ванны. Расплавление затвердевшей соли не должно начинаться снизу, так как в этом случае могут возникнуть взрывы. По той же причине нужно заботиться о том,



Фиг. 117. Соляная ванна (справа) и заточный бак



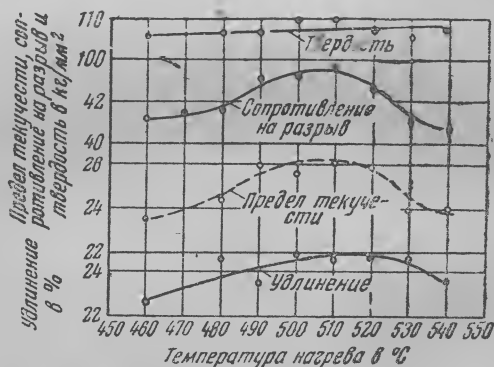
Фиг. 118. Шахтная печь с циркуляцией воздуха.

Фиг. 117—118. Приспособления для нагрева алюминиевых сплавов (металлозаводы в Дюрене).

чтобы на дне ванны не оседало слишком много загрязнений, которые затрудняют выравнивание температуры и вызывают местные перегревы стенок ванны. В последнее время в целях устранения сильных взрывов особенно рекомендуется применять внутренний обогрев ванны. Температура тогда, даже при частичном разгорании стенок ванны и загрязнении ее дна, равномерна; кроме того, устраняется реакция соли, вытекающей из прогоревшей ванны с топливом и горячей обмуровкой. Наконец, нагреваемый материал должен быть свободен от влаги и горючих веществ, например остатков масла.

При температуре выше 520° срок службы селитряных ванн значительно уменьшается вследствие сильного растрескивания стенок. В этих случаях применяются главным образом воздушные шахтные и муфельные печи с электрическим нагревом и хорошей теплоизоляцией (фиг. 118), в которых хорошее перемешивание воздуха и равномерная температура обеспечиваются автоматически переключающимся пропеллером большой мощности.

Температуру нагрева для достижения наивысших механических свойств нужно выбирать по возможности высокую. Нагревательные



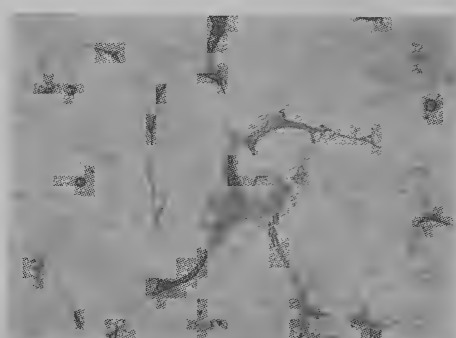
Фиг. 119. Влияние температуры нагрева на механические свойства сплава (по Цесер-едеру).

печи должны обеспечивать равномерную температуру с колебаниями $\pm 5^\circ$ и легкую регулировку последней. Обычно в электрических печах регулировка осуществляется автоматическим путем, однако нужно помнить, что термоэлектрические измерительные приборы показывают лишь разницу между температурой нагрева и комнатной.

Верхний предел температуры нагрева перед закалкой определяется (фиг. 119) тем, что выше него начинается быстрое падение механических свойств обрабатываемого материала. Это связано обычно с тем, что какие-либо составляющие сплава образуют эвтектику, плавящуюся при данной температуре. По микроструктуре перегрев узнать легко, так как в этом случае на границах зерен образуется сетка с литейной



Фиг. 120. После отжига при 530° , 1 часа.



Фиг. 121. После отжига при 540° , $\frac{1}{2}$ часа.

Фиг. 120 и 121. Структура сожженного листа из дуралюмина. $\times 200$. Травлено 20%-ной HNO_3 .

структурой¹. В дуралюмине, температура закалки которого установлена в $515 \pm 5^\circ$, первые признаки перегрева при нагреве на 530° (фиг. 120) металлографически проявляются в форме очень тонкой сетки на границах зерен, а также слабой шероховатости зерен включений, содержащих марганец. При 540° можно увидеть сильное расплавление на границах зерен и вокруг включений (фиг. 121). Этот процесс, очевидно, связан с тем, что перейдена точка плавления тройной эвтектики алюминий—медь—кремний при 525° . При наличии магния эвтектическая составляющая появляется уже при 510° (см. фиг. 112) поэтому при обработке высоколегированного дуралюмина названная температура не должна превышать. Сильный перегрев, или пережог, замечен по вздутиям (Pocken) и пузырям (ср. фиг. 58). Появление пузырей зависит от химического состава и условий нагрева, хотя эта зависимость до сих пор окончательно не уточнена. В лигированных меди сплавах алюминия с силицидом магния при избытке кремния тройная эвтектика находится около 550° , так что температура нагрева таких сплавов несмотря на высокую концентрацию примесей может быть поднята до 540° . При сплавах с более высоким содержанием магния, напротив, надо считаться с наличием очень низкотемпературной эвтектики алюминий—магний, лежащей при 50° .

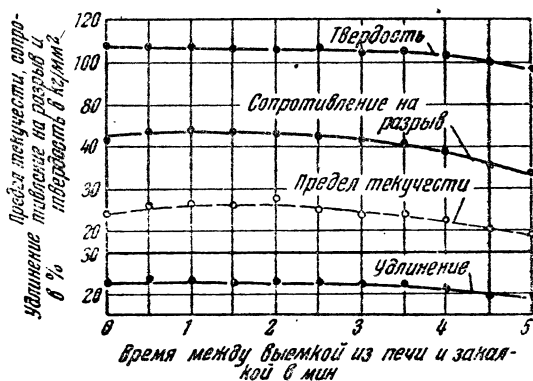
¹ Woronow S. W., Z. f. Metallkde, Bd. 21, S. 310—316, 1929. — Brenner, Sauerwald P. F. u. Gatzek W., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 77—80, 1933. — Dix E. H., a. Heath C., Met. & Alloys, Vol. 5, P. 10, 1934. — Gatzek W., Luftforsch., Bd. 11, S. 67—73, 1934.

Продолжительность нагрева для прокатываемого материала измеряется обычно $\frac{1}{4}$ —2 часами, однако в отдельных случаях оказывается, что грубые выделения, которые возникают, например, в крупных деталях в результате длительной выдержки при сравнительно низкой температурековки, требуют гораздо большего времени для полного перехода в твердый раствор. К времени выдержки на высшей температуре присоединяется еще время нагрева, которое в жидких ваннах очень невелико; в печах с воздушной вентиляцией его нужно определять в 0,5—2 часа в зависимости от величины детали¹.

Обрабатываемый материал нужно сажать в печь в корзинах, на рамах и т. д. так, чтобы все части садки хорошо омывались нагревающей средой (солью, воздухом и т. п.) и чтобы крупные детали, например листы, прутки и т. д., не могли при высокой температуре провисать и прогибаться под влиянием собственного веса. Фасонные детали ажурной формы, смотря по обстоятельствам, бывает необходимо помещать перед закалкой в прочные железные держатели, освобождающие закаливаемые предметы от особенно сильных короблений. Вследствие большего термического расширения алюминиевой детали по сравнению с железным держателем он в холодном состоянии должен быть пригнан с некоторым зазором, составляющим около 1% от данного размера. Закалка происходит аналогичным образом со сталью. Крупные детали погружаются перпендикулярно к поверхности воды своим наибольшим измерением. Закаливающая среда обычно — холодная вода. Подогрев воды до 50° не имеет большого значения². Масло и кипящая вода, напротив, дают для ряда сплавов меньшее упрочнение. В этом случае в дуралюмине понижается и противокоррозионная устойчивость³.

Период от выемки из печи до погружения в воду, которое нужно всегда производить очень быстро, часто может составлять для прокатанного материала 1—2 мин. (фиг. 122), без ухудшения эффекта термообработки⁴. Все же при тонкостенных деталях нужно следить за тем, чтобы они чрезмерно не охлаждались, прежде чем попадут в воду.

При закалке в холодной воде возникают значительные внутренние напряжения, которые мало уменьшаются и при упрочнении⁵. Внутрен-



Фиг. 122. Влияние времени выдержки на воздухе перед закалкой на механические свойства пакета листов из дуралюмина (по Цер-ледеру).

¹ Cp. Zeerleder A. u. Irman, T. Z. Prakt. Metallkde, Bd. 44, S. 52—55, 1934, — Charton M., Rev. Aluminium Appl., P. 2487—2498, 1934.

² Meissner K. L., J. Inst. Met., London, Vol. 45, P. 187—208, 1931 I — Zeerleder A., J. Inst. Met., London, Vol. 46, P. 169—186, 1931 II.

³ Knerr H. C., Iron Age, Vol. 126, P. 1759—1821, 1930, Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 487—493, 1931.

⁴ Zeerleder A., J. Inst. Met., London, vol. 46, P. 169—186, 1931 II.

⁵ Kempf L. W., Hopkins H. L. alv aso E. V., Amer. Inst. min. met. Engr. Techn. Publ., N 535, 1934.

твенные напряжения можно снизить только путем менее резкой закалки, но поскольку при закалке на поверхности закаливаемого предмета всегда возникают сжимающие напряжения, они скорее благоприятны для службы материала, чем вредны. При правке напряжения частично устраняются, однако наши опыты над дуралюминовыми прутками не обнаружили никакого заметного влияния растяжения (Recken), скручивания (Verdrehen) и т. д. на сопротивление усталости. Судя по опытам над деталями конструкций (шатуны из улучшенной стали), проведенным в последние годы, нужно следить за тем, чтобы при последующей обработке термически обработанных деталей не были обнажены те части, которые содержат сильные растягивающие напряжения и которые в производстве испытывают большие нагрузки на разрыв или подвержены коррозии.

При вылеживании и отпуске возникают небольшие изменения объема, знак и величина которых для различных сплавов различны¹. При естественном старении медь вызывает небольшое сжатие, силицид магния — небольшое расширение. При более высоких температурах в области действительного выделения обе составляющие вызывают значительное расширение.

Отпуск производится в электрических печах того же типа, как и для нагрева под закалку. Особых мер предосторожности кроме контроля над температурой в отношении ее правильности и равномерности здесь не требуется. Температура отпуска выбирается настолько низкой, что для достижения полного упрочнения необходимо давать довольно длительные выдержки — обычно 10—24 часа. При более высоких температурах отпуска упрочнение наступает быстрее, но достигнутые максимальные показатели оказываются ниже². Упрочнение оказывается эффективнее, когда оно предпринимается сразу же после закалки, по сравнению с тем, когда материал перед искусственным старением некоторое время вылеживается.

Вылеживание естественно стареющих сплавов длится 3—5 дней. Температура при этом не должна быть слишком низкой (фиг. 123), так как в противном случае упрочнение по истечении этого срока еще не заканчивается³. Приемочные испытания дали бы в этом случае, даже при совершенно безукоризненном материале, слишком малые значения прочности.

С другой стороны, упрочненное состояние очень неблагоприятно, а часто даже несовместимо с дальнейшей обработкой, как загибка, клепка и т. д. Так, дуралюминовые заклепки для безукоризненного

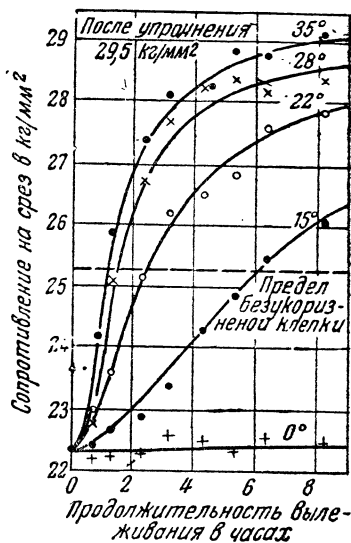
¹ Heyn E. u. Wetzel E., Mitt. Kais. Wilh. Inst. Metallforsch., S. 19—23, 1922. — Igarasi J., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 12, P. 333—345, 1924. — Portevin A. et. Chevenard P., C. R. Acad. Sci., Paris, Vol. 176, P. 296, 1923; J. Inst. Met., London, Vol. 30, P. 329—349, 1923 II. Revue Métallurg., Vol. 27, P. 412—435, 1930. — Chevenard P. e. Portevin A., C. R. Acad. Sci., Paris, P. 144—146, 1928. — Chevenard P., Portevin A. M. a. Wache X. F.; J. Inst. Met., London, Vol. 42, P. 337—373, 1929 II. — Kokubo S. a. Honda K., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 19, P. 365—409, 1930. — Kokubo S., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 20, P. 268—298, 1931. — Grogan J. D. a. Clayton D., J. Inst. Met., London, Vol. 45, P. 157—186, 1931 I.

² Cp. Gayler M. L. V. a. Preston G. D., J. Inst. Met., London, Vol. 41, P. 191—247, 1929 I.

³ Meissner K. L., Metallw., Bd. 9, S. 641—642, 1930. — Dix E. H. a. Keller F., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 440—447, 1931. — Abraham M., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 203—296, 1933. — Guler K., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 214—217, 1933.

поведения при холодной клепке не должны иметь сопротивления срезу выше 25 кг/мм^2 . По фиг. 123 этот предел сопротивления срезу превосходится уже через 3 часа вылеживания при комнатной температуре (около 20°), а при 35° уже по истечении получаса¹. В твердой углекислоте (сухом льде) приблизительно при -40° дуралюмин можно держать неограниченно долго, не опасаясь упрочнения². При выдерживании в обыкновенном льде упрочнение лишь через 24 часа достигает таких размеров, что мешает клепке. Для холодной клепки дуралюмина и аналогичных сплавов ввиду их большой твердости необходимо применять специальные державки для заклепок, у которых опорная поверхность (Schlagfläche) с помощью вырезов доведена до формы узкого креста³. Для сплавов с искусственным старением обычно употребляются заклепки из сравнительно мягкого, естественно стареющего сплава, идущего в клепку непосредственно после закалки⁴.

Внутренние процессы при упрочнении весьма сложны, как уже подробно говорилось в разд. 18 и 19. Так как к механическим свойствам дуралюмина предъявляются очень высокие требования, то в последнее время пытаются, учитывая все новейшие данные, извлечь из материала при помощи ступенчатой термической обработки больше, чем это возможно в результате нормального улучшения. Раньше считали упрочнение при любых температурах единым процессом, лишь протекающим с большей или меньшей быстротой в зависимости от высоты нагрева, однако в последнее время, в особенности путем рентгенографического анализа, установлено, что естественное старение является процессом, происходящим главным образом внутри твердого раствора, в то время как при искусственном старении имеется действительное выделение частиц растворенной фазы. Если оба эти процесса, как правило, и совмещаются, то более тщательные исследования все же показывают, что первый из процессов уже идет на убыль, когда другой еще развивается⁵. Используя этот факт, мы можем путем кратковременного отпуска на $100-200^\circ$ в такой мере разупрочнить полностью облагороженный дуралюмин, что он будет деформироваться значительно лучше, чем раньше⁶. Увеличивая дли-



Фиг. 123. Влияние температуры вылеживания на сопротивление срез заклепок из дуралюмина 681 А (по Абрахаму).

¹ Pleines W., Z. f. Flugtechn. Motorluftsch., Bd. 24, S. 66—75, 1933. — Abraham M., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 203—206, 1933. — Guler K., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 214—217, 1933. — Lyst J. O., Met. & Alloys, Vol. 5, P. 57—58, 1934.

² Dean E. P., Met. & Alloys, Vol. 2, P. 165, 1931. — Meissner K. L., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 310—311, 1932.

³ Bohner H. u. Westlinning A., Z. f. Metallkde, Bd. 20, S. 209—216, 1928.

⁴ Guler K., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 214—217, 1933, Bd. 26, S. 65—67, 90—91, 1934. — Zeerleder A. u. Irmann, T. Z. Prakt. Metallb., Bd. 44, S. 52—55, 1934.

⁵ Cöler u. Sachs, Metallwirtsch., Bd. 8, S. 671—680, 1929. — Kokubo S. a. Honda K., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 19, P. 365—409, 1930. — Stenzel W. u. Weerts J., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 353—356, 369—374, 1933.

⁶ Zeerleder A., Bosshard u. Irmann, Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 294—299, 1933.

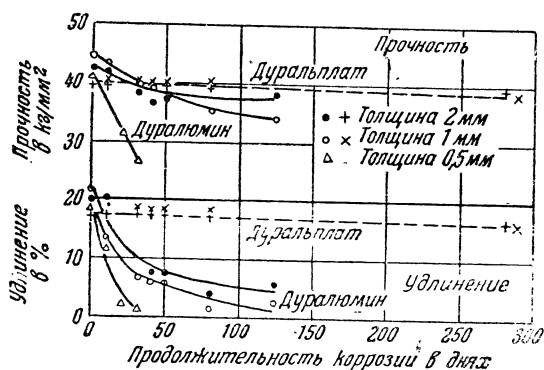
тельность или повышая температуру искусственного старения, можно вызвать добавочное упрочнение, характеризующееся более высокими свойствами, чем в исходном состоянии.

Термическая обработка улучшаемых сплавов может повторяться каждый раз с одинаковым эффектом¹. При этом конечно, необходимо избегать неустраняемых повреждений вследствие перегрева, коррозии и т. д.

Улучшаемые алюминиевые сплавы могут свариваться лишь в ограниченной мере с учетом того, что вблизи сварочного шва упрочнение в большинстве случаев теряется. Лишь точечная сварка дает сравнительно благоприятные результаты, так как материал вследствие быстрого охлаждения сохраняет способность к улучшению и упрочняется при вылеживании или отпуске².

42. Коррозия улучшаемых алюминиевых сплавов

Алюминий сам по себе металл неблагородный, однако существование очень плотной пленки окиси алюминия, тотчас же покрывающей



Фиг. 124. Падение прочности и удлинения листов из дуралюмина и дуральплат при испытании на коррозию в туманной камере (соленая вода) (по Бреннеру).

щей всякое механическое повреждение поверхности, делает алюминий металлом, весьма устойчивым на воздухе. Известные примеси, особенно магний, заметно повышают его сопротивление действию морской воды, щелочей и т. д. Добавка небольших количеств сурьмы также считается благоприятной, а марганца, хрома, кобальта и т. д. в этом отношении по меньшей мере безвредной³. Железо, содержащееся в алюминии в виде загрязнения, напротив, способствует корро-

зии⁴. Марганец, имеющийся в большинстве алюминиевых сплавов, ослабляет вредное влияние железа.

Кремний лишь немного ухудшает коррозионную устойчивость, поэтому кремнеалюминиевые сплавы (силумин) и сплавы алюминия с силицидом магния (панталь) лишь немного отстают в этом отношении от чистого алюминия. Однако в результате улучшения устойчивость сплавов типа панталя значительно ухудшается, очевидно вследствие присутствия тонких выделений. Детальных исследований этого явления, насколько известно, еще не имеется.

¹ Meissner K. L., Metallwirtsch., Bd. 9, S. 661—662, 1930. — Abraham M. Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 293—296, 1933.

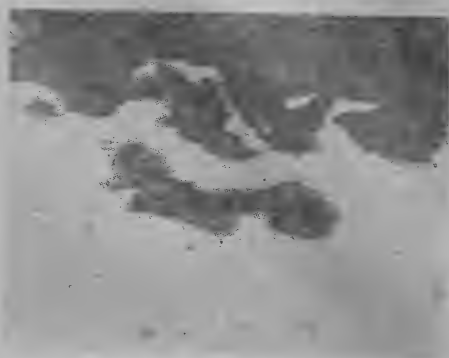
² Schwarz M. u. Goldmann F., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 142—143, 194—196, 1933.

⁴³ Sterner-Rainer R., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 357—362, 1930; ср. Акимов W. u. Oleschko A. S., Korrosion u. Metallschutz, Bd. 10, S. 133—135, 1934. Röhrig H., Korrosion u. Metallschutz Sonderheft, S. 37—40, 1929.

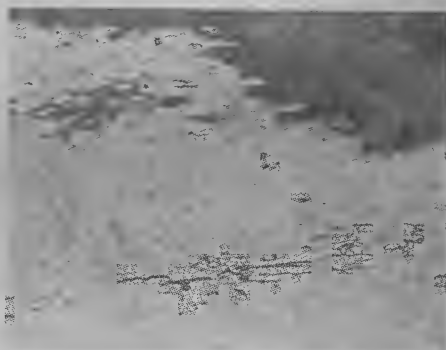
Значительно сильнее подвергаются коррозии все содержащие медь сплавы, а следовательно также и дуралюмин. Фиг. 124 показывает, как сильно падают прочность и удлинение образцов из дуралюмина даже по прошествии нескольких дней при обычном испытании на коррозию (3% раствор NaCl + 0,1% H₂O₂) в туманной камере или в шпиндельном аппарате¹.

Эти испытания примерно характеризуют поведение материала по отношению к коррозии в условиях Немецкого моря. Медноалюминиевые сплавы с искусственным старением при таких испытаниях ведут себя значительно хуже, чем дуралюмин². В этих сплавах коррозия носит интеркристаллитный характер (см. фиг. 54)³, что сказывается в падении прочности и удлинения и еще более в сильной хрупкости при испытании на изгиб⁴.

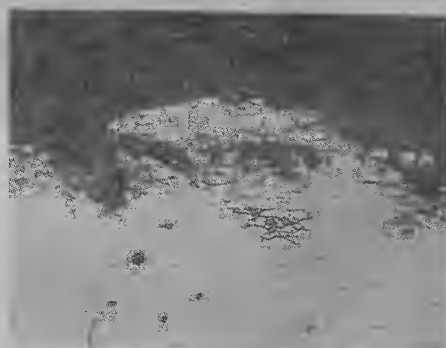
Было сделано наблюдение, что отклонения от нормальной обработки дуралюмина ведут к усилению коррозии; такими отклонениями могут быть: слишком низкие температуры закалки, недостаточная продолжительность нагрева, мягкая закалка и высокая температура старения⁵. Лишенные магния сплавы



Фиг. 125. После закалки с 500° и вылеживания.



Фиг. 126. После закалки с 500° и вылеживания 15 часов, температура 135°.



Фиг. 127. После закалки с 460° и вылеживания.

Фиг. 125—127. Явления коррозии в нормальном и неправильно обработанном дуралюмине (по Манну).

¹ Cp. Hertzog E. e. Chaudron G., C. R. Acad. Sci., Paris, Vol. 189, P. 1087—1089, 1929. — Schmidt E. K. O., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 328—336, 1930. — Brenner P., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 348—356, 1930.

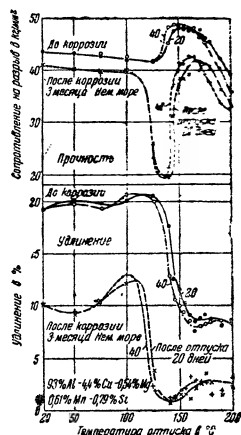
² Brenner P., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 348—356, 1930. — Mann H., Korrosion u. Metallschutz, Bd. 9, S. 141—150, 169—178, 1933.

³ Kroenig W., Korrosion u. Metallschutz, Bd. 6, S. 25—34, 1930. — Schmidt E. K. O., Korrosion u. Metallschutz, Bd. 6, S. 250—255, 1930.

⁴ Schmitt, Aluminium, Bd. 1, S. 31—42, 1929. — Brenner P., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 348—355, 1930. Jb. DVL, S. 505—520, 1931.

⁵ Merica P. D., Waltenberg R. G. a. Finn A. N., Techn. pap. Bur. Stand., N 132, 1919. — Fraenkel W. u. Scheuer E., Z. f. Metallkde, Bd. 14, S. 49—58, 1922. — Weissner K. L., Z. f. Metallkde, Bd. 17, S. 369—373, 1925. Maass E. u. Wierholt W., Z. f. Metallkde, Bd. 17, S. 115—121, 1925. — Korrosion u. Metallschutz, Bd. 2, S. 187—189, 1926. — Phillips S. H., Chem. Age, London, Vol. 15, P. 41—43, 1926. — Zeerleder A., J. Inst. Met., London, Vol. 46, P. 169—186, 1931 II.

в закаленном и естественно состаренном виде значительно устойчивее против коррозии, чем после искусственного старения¹. У неправильно обработанного или искусственно состаренного дуралюмина коррозия всегда носит межкристаллитный характер (фиг. 125—127)². Таким образом явление это совершенно одинаково имеет место и у содержащих магний, и у свободных от магния сплавов совершенно независимо от их прочих свойств.



Фиг. 128. Влияние температуры отпуска на сопротивление разрыву, удлинение и противокоррозийную устойчивость супердуралюмина (по Мейснеру).

Проследивая более подробно влияние температуры старения, можно видеть (фиг. 125), что наиболее сильное действие коррозии в интеркристаллитной форме связано с очень узким температурным интервалом. Это как раз тот интервал, в котором происходит выделение фазы CuAl_2 , что установлено последними исследованиями по объемным изменениям, поведению электропроводности и т. д.³ и особенно путем рентгенографического анализа⁴. Отсюда видно и об этом сказано в разд. 19, что эти очень мелкие, распределенные вдоль границ зерен, выделения вызывают интеркристаллитную коррозию. Как только эти выделения при дальнейшем отпуске срастаются в кристаллики, которые могут быть обнаружены микроскопическим⁵ или хотя бы рентгенографическим⁶ путем, их ухудшающее в коррозионном отношении влияние снова становится меньше (фиг. 128). Действие коррозии приобретает тогда более безвредную форму местного разбедания (нем. — Anfressen, англ. — Pitting), напоминающего разбедание естественно состаренного материала.

Интеркристаллитная хрупкость при искусственном старении проявляется особенно сильно еще в образовании трещин, когда материал находится под нагрузкой или же содержит внутренние напряжения⁷ благодаря местной холодной деформации.

¹ Meissner K. L., Z. f. Metallkde, Bd. 17, S. 369—373, 1925, Met. Ind., London, Vol. 26, P. 363—364, 391—393, 439—440, 1926.—Scheuer E., Z. f. Metallkde, Bd. 19, S. 16—19, 1927.—Brenner P., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 348—355, 1930.—Mann H., Korrosion u. Metallschutz, Bd. 9, S. 141—150, 169—178, 1933.

² Rawdon R. S., Proc. Amer. Test. Mat., Vol. 29, II, P. 314—338.—Brenner P., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 348—355, 1930.—Meissner K. L., J. Inst. Met., London, Vol. 45, P. 187—298, 1931 I.—Mann H., Korrosion u. Metallschutz, Bd. 9, S. 141—159, 169—178, 1933.—Didery A. J., Lewis K. G., a. Sutton H., J. Inst. Met., London, Vol. 48, P. 165—186, 1932.

³ Chevenard P. e. Portevin A., C. R. Acad. Sci., Paris, Vol. 186, P. 144—146, 1928.—Portevin A. e. Chevenard R., Rev. Metallurg., Vol. 27, P. 412—435, 1930.—Chevenard P. A., Portevin A. M. a. Wache X. F., J. Inst. Met., London, Vol. 42, P. 337—373, 1929 II.—Kokubo S. a. Honda K., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 19, P. 365—409, 1930.—Kokubo S., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 20, P. 268—298, 1931.

⁴ Göler u. Sachs, Metallw., Bd. 17, S. 671—680, 1929.—Schmid E. u. Wassermann G., Metallw., Bd. 9, S. 421—425, 1930.—Stenze W. u. Weerts J. Metallwirtsch., Bd. 12, S. 353—356, 369, 374, 1933.

⁵ Dix E. H. a. Richardson H. H., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Vol. 73, P. 560—580, 1926.—Lennertz A. u. Henninger W., Z. f. Metallkde, Bd. 18, S. 213—215, 1926.—Röhrig H., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 231—233, 1932.

⁶ Schmid E. u. Wassermann G., Metallwirtsch., Bd. 7, S. 1329—1335, 1928.

⁷ Rawdon H. S., Proc. Amer. Soc. Test. Mat., Vol. 29 II, P. 314—338, 1929.—Brenner P., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 145—151, 1932.

Искусственное старение вызывает повышение электрохимического потенциала¹. В то время как нормальный дуралюмин при соприкосновении с железом защищен за счет последнего, дуралюмин, искусственно состаренный, при таком контакте корродирует.

По исследованиям Кренига отдельные компоненты дуралюмина имеют следующее влияние на его противокоррозионную устойчивость². Сравнительно высокое содержание магния усиливает местное разъедание от коррозии, вероятно, вследствие усиленного появления включений CuAl_2 . С другой стороны, сплавы без магния сильнее склонны к интеркристаллитной коррозии, чем сплавы, содержащие магний. Марганец имеет благоприятное влияние, которое, однако, уменьшается по мере увеличения содержания Mn выше 0,6%. Содержание до 0,5% Si также благоприятно. Напротив, железо влияет весьма отрицательно пропорционально имеющемуся его количеству.

Противокоррозионная устойчивость алюминиевых сплавов зависит в известной мере еще от свойств поверхности. Поверхность прокатанного материала и обрезанная кромка ведут себя при испытаниях на коррозию различно и изменчиво от случая к случаю³. Прессованный материал считается устойчивее против коррозии, чем прокатанный.

Ярко выраженный случай коррозии имеет место в тех случаях, когда деталь конструкции из алюминиевого сплава, подверженная переменной нагрузке, одновременно соприкасается с водой, особенно морской. В то время как сопротивление усталости при обычной нагрузке на изгиб (сопротивление на переменный изгиб при 20 млн. циклов) важнейших прокатываемых сплавов лежит примерно в пределах 10—15 кг/мм²⁴, по Мак Адаму и другим авторам, при добавочном воздействии воды после 20—100 млн. циклов излом наступает уже при нагрузке 5—7 кг/мм²⁵. Значение такого сильного снижения сопротивления усталости до сих пор является вопросом спорным. Без сомнения в отношении незащищенных, постоянно соприкасающихся с водой, частей нельзя рассчитывать на высокое сопротивление усталости, однако случаи такого неблагоприятного сочетания условий работы сплава не являются правилом и поэтому за основу расчетов можно принимать более высокие значения.

Противокоррозионная устойчивость алюминия и его сплавов может быть значительно повышена применением различных методов защиты поверхности.

Плакировка металлами и сплавами, устойчивыми против коррозии, может сильно улучшить коррозионную устойчивость медноалюминие-

¹ Zeerleder A., J. Inst. Met., London, Vol. 46, P. 169—186, 1931 II.

² Kroenig W., Korrosion u. Metallschutz, Bd. 6, S. 25—34, 1930.

³ Brenner P., Luftwissen, Bd. 1, S. 2—9, 1934.

⁴ Cp. Moore R. R., Proc. Amer. Soc. Test. Mat., Vol. 25, P. 66, 1925 II, — Matthaes K., Jb. DVL, S. 439—484, 1931. — Templin R. L., Proc. Amer. Soc. Test. Mat., Vol. 33, P. 364—386, 1933 I. — Sutton H. a. Taylor W. J., J. Inst. Met., London, Vol. 54, P. 149—164, 1934 II.

⁵ Mc Adam, D. J., Proc. Amer. Soc. Test. Mat., Vol. 27, P. 102—127, 134—152, 1927 II, Vol. 28, P. 117—158, 168—173, 1928 II, Vol. 29, P. 250—313, 1929 II, Vol. 30, P. 411—447, 1930 II, Vol. 31, P. 259—278, 1931 II; Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 571—615, 1928; P. 56—110, 1929; Amer. Inst. min. met. Engr., Techn. Publ. N 329, 1930; cp. Z. f. Metallkde, Bd. 2, S. 27—29, 174—178, 1929. — Ludwik P., Metallw., Bd. 10, S. 705—710, 1931. — Ludwik P. u. Krystof J., Mitt. Techn. Versuchsanstalt Wien, Bd. 22, S. 42—49, 1933.

вых сплавов (фиг. 124 и 129)¹. Дуралюмин и бондур плакируются слоем чистого алюминия (альклед, альбондур, ведалъ)² или безмедистого улучшаемого сплава (дуральплат, бондурплат). Плакировка производится обычно путем прокатки³. Она смягчает чувствительность дуралюмина к несправильной обработке³. Плакирующий слой менее благороден, чем дуралюмин, вследствие чего его защитное действие распространяется и на обрезающую кромку. По этой же причине заклепки из обыкновенного дуралюмина, соединяющие листы плакированного дуралюмина, не корродируют, а медленному разведению подвергается плакирующий слой⁴.

В обыкновенном дуралюмине заклепки, напротив, могут вызвать значительные повреждения от коррозии. Нанесение путем разбрызгивания слоя алюминия или цинка вблизи от заклепочного шва может оказать такое же защитное действие, как и настоящее плакирование⁵.

Прокладки из цинка или кадмия бывают, кроме того, необходимы для воспрепятствования сильному местному разведению там, где в случае отсутствия прокладок алюминий и алюминиевые сплавы находились бы в непосредственном металлическом контакте с тяжелыми металлами (железо, медь, латунь, бронза и т. д.)⁶.

Известная защита от коррозии, а также защита против механического износа может быть достигнута далее тем, что слой окиси алюминия усиливается электролизом в хромовокислых (метод Бенгоу — Bengough — «алюмилит»), сернокислых (метод Сео — Seo) или плавелевокислых (Элоксаль — Eloxal) ваннах⁷. Действие, оказываемое защитными слоями, может быть усилено посредством смазки жирами с ланолином.

¹ Rackwitz E. u. Schmidt, E. K. O. Luftf. Forschg., Bd. 3, S. 142—152, 1929. — Schraivogel K. u. Schmidt E. K. O., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 57—62, 1932. — Meissner K. L., Korrosion u. Metallsch. Bd. 3, S. 68—79, Berlin 1934.

² Dix E. H., U. S. Nat. Alvis. Com. Aeron. P. 259, 1927; cp. J. Inst., Met., London, Vol. 49, P. 145—148, 1932 II. — Brenner P., Luftf.—Forschg., Bd. 3, 137—141, 1929. — Rackwitz E. u. Schmidt E. K. O., Luftf.—Forschg., Bd. 3, S. 142—152, 1929. — Matthaes K., Luftf. Forschg., Bd. 3, S. 153—160, 1929; cp. Z. f. Metallkde, Bd. 21, S. 394—395, 1929. — Knerr H. C., Iron Age, Vol. 126, P. 1759, 1821, 1930, Trans. Amer. Inst. min. met. Eng., Inst. Met. Div., P. 487—493, 1931. — Brenner P., Z. f. Flugtechn. Motorluftsch., Bd. 22, 344—346, 1931. Meissner K. L., J. Inst. Met., London, Vol. 49, P. 135—151, 1932 II; Korrosion, Bd. 3, S. 68—79, Berlin 1934. — Burkhardt A. u. Sachs G., Metallwirtsch., Bd. 14, S. 1—3, 1935. В Германии плакированные сплавы изготовляются Объединенными заводами по обработке легких металлов в Бонне (метод охраняется патентом № 429948) и Металлообрабатывающим заводом в Дюрене (по лицензии).

³ Knerr H. C., Iron Age, London, Vol. 126, P. 1759—1781, 1930, Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Inst. Met. Div., P. 487—493, 1931. — Meissner K. L., Korrosion u. Metallschutz, Bd. 3, 68—74, 1934.

⁴ Schraivogel K. u. Schmidt E. K. O., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 57—62, 1932.

⁵ Akimow G. u. Kroenig W., Korrosion u. Metallschutz, Bd. 8, 115—119, 1932.

⁶ Dornauf J., Korrosion u. Metallschutz, Bd. 4, S. 97—102, 1928. — Baumeister H., Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 34—37, 1934.

⁷ Günther-Schulze A., Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 177—179, 1924. — Bengough G. D. a. Stuart J. M., H. M. Stationary Office 1926; Engineering, vol. 122, P. 274—277, 1926. — Bengough G. D. a. Sutton H., Met. Ind., London, vol. 29, P. 153—154, 175, 1926. — Sutton H. a. Sidery J. A., J. Inst. Met., London, vol. 38, P. 241—257, 1927 II. — Röhrig H., Z. f. Elektrochem., Bd. 37, S. 721—724, 1931. — Sutton H. a. Wilop J. W. W., J. Inst. Met., Lond., vol. 38, P. 259—263, 265—270, 1927 II. Korrosion u. Metallschutz, Bd. 10, S. 135—142, 1934. — Wernick S., Met. Ind., London, Vol. 45, P. 79—82, 131—133, 151—152, 1934. — Tronstad L. a. Höverstad T., Trans. Faraday Soc., Vol. 30, P. 362—366, 1934. Далее Aluminium, Bd. 2, Hf. 3, 1930, Bd. 4, Hf. 4—6, 1932. В Германии, в последние годы, все методы объединяются названием методов Элоксаль.

Лучшую защиту для лишенных меди и бедных кремнием сплавов дает анодное окисление. У сплавов с медью и кремнием защитные слои, повидимому, чувствительны к методам их получения, так что они могут получаться совершенно различными. Методы анодного окисления дороги и поэтому употребляются лишь в тех случаях, когда очень важно некоторое повышение сопротивления коррозии и износу. Для проведения этого процесса необходимо иметь специальное оборудование, которое может быть установлено лишь при больших капитальных затратах.

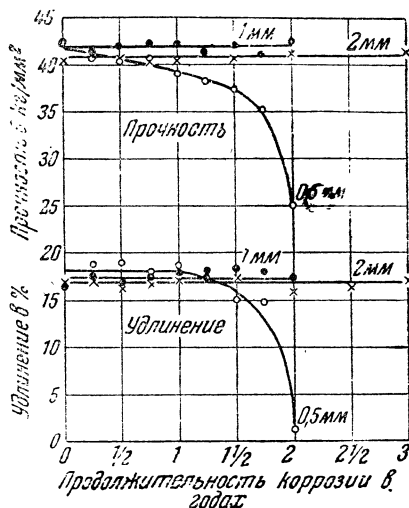
У сплавов без меди уже простой метод травления вызывает значительное повышение противокоррозионной устойчивости¹. Этот, часто употребляющийся метод MBV (модифицированный метод Бауэра—Фогеля²), состоит в том, что данный предмет травится в нагретом до 90° водном растворе с содержанием 5% соды и 1,5% хромонатриевой соли в течение 3—5 минут. Сопротивление износу поверхности, протравленной по методу MBV, повышается весьма незначительно, так как возникающий при травлении слой очень тонок.

Как анодное окисление, так и травление по методу MBV оказывают особенно благоприятное действие на повышение прочности приставания красок.

43. Алюминиевомагниевые сплавы

Особенно устойчивыми против коррозии считаются свободные от меди алюминиевомагниевые сплавы с содержанием выше 1% Mg. Практическое применение находят себе сплавы с содержанием до 10% Mg. Эти сплавы содержат еще другие присадки, которые частью несколько улучшают устойчивость против коррозии, частью повышают механические свойства; сюда относятся сурьма, марганец и хром. Тем не менее роль этих присадок является вопросом спорным. Помимо специально вводимых присадок в алюминиевомагниевых сплавах находятся еще и неизбежные загрязнения в виде алюминия, железа и кремния, которые, как правило, желательно иметь в возможно меньших количествах. Исключение составляют сплавы для фасонного литья, в которые кремний вводят умышленно для улучшения литейных свойств.

Судя по диаграмме состояний на фиг. 130³, можно ожидать, что



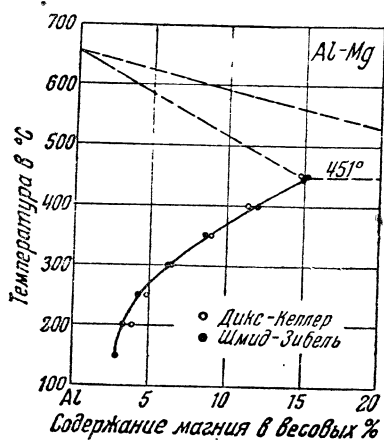
Фиг. 129. Влияние коррозии на прочность и удлинение листов из дуральплата. Немецкое море, длительное пребывание под водой (по Мейснеру).

¹ Eckert G., Aluminium, Bd. 3, S. 349—351, 1931.

² Bauer O. u. Vogel O., Mitt. Mat.—Prüf.—Amt., Bd. 33, S. 195—198, 1915.

³ Dix E. H. a. Keller F., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 351—372, 1929. — Schmid E. u. Siebel G., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 202—204, 1931.

свойства сплавов с содержанием до 4% Mg независимы от термической обработки, если исключить отсюда устранение внутрикristаллической ликвации в отливке. К этой группе относится известный как особенно устойчивый против морской воды сплав KS-Зеевассер (KS-Seewasser) (во Франции — талассаль), открытый Штернер-Райнером (1—2% Mg; 1—2% Mn; до 1% Sb и 0,3—1,0% Si)¹, а также различные, появившиеся позже сплавы аналогичного состава (антикорродаль)² (Anticorodal-Special): 2,2% Mg; 1,4% Mn; хлумин³: Mg, Ст и Fe в неизвестных количествах. К этой группе могут быть отнесены и сплавы с несколько более высоким содержанием магния, как бирмабrait (Birmabright)⁴ (3,5% Mg и 0,5% Mn).



Фиг. 130. Растворимость магния в алюминии.

Говоря об этих и всех других алюминиевомагние-вых сплавах, нужно заметить, что их противокоррозионная устойчивость значительно ухудшается, если вследствие микроскопической ликвации в относительно быстро затвердевающих отливках имеется эвтектика алюминия — Mg_2Al_3 ⁵. Это имеет особое значение для фасонного литья. Но и в деформированных сплавах с высоким содержанием магния могут сохраняться вредные остатки Mg_2Al_3 , так как вследствие выгорания магния стремятся применять низкие температуры отжига и механической обработки.

Ввиду сильного увеличения прочности с ростом содержания магния давно были сделаны попытки найти практическое применение высоколегированным сплавам алюминия и магния⁶, однако, опыт прежних лет показал, что противокоррозионная устойчивость таких сплавов очень непостоянна, поэтому в то время они не могли найти себе применения.

Лишь в последние годы было доказано, что причину коррозии нужно искать в процессах выделения. К выделению способны сплавы с содержанием магния, начиная, примерно, с 4% (фиг. 130)⁷. Выделение магния, однако, не связано, как многие другие выделения из алюминиевых твердых растворов, со значительным улучшением механических свойств и, поскольку нам известно, вызывают лишь вредные последствия. Например, лист после длительного срока коррозии в морской воде, в течение которого незаметно чего-либо особенного, довольно неожиданно покрывается пузырями и расщепляется на отдельные слои, напоминающие страницы книги⁸. Часто наблюдаются также глубокие местные разъедания интеркристаллитного характера. Склон

¹ Sterner-Rainer R., Z. f. Metallkde, Bd. 19, S. 282—284, 1927.

² Zeerleder A., Technologie des Aluminium, S. 26.

³ Itaka J., Proc. Imp. Acad. Tokyo, Vol. 7, P. 161—164, 1931.

⁴ Zeerleder A., Technologie d. Aluminium, S. 27.

⁵ Sterner-Rainer R., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 255—256, 1933.

⁶ Mach, Z. f. angew. Chem., S. 906, 1899.

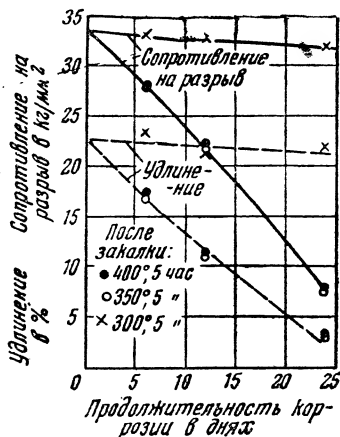
⁷ Zeerleder A. u. Bosshard M., Z. f. Metallkde, Bd. 19, S. 459—470, 1927.—Schmid E. u. Siebel G., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 765—768, 1934.

⁸ Brenner P., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 252—254, 1933.

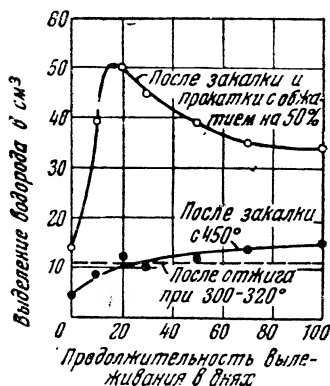
ность к этому явлению значительно повышается холодной деформацией, которая, с другой стороны, весьма желательна для повышения предела текучести.

Крайне неприятная особенность этого явления заключается в том, что оно может обнаруживаться в партиях листов, изготовленных обычным производственным порядком в самых различных объемах. В этом отношении особенно неблагоприятно влияет быстрое охлаждение или закалка с температур выше предела распада твердого раствора. Тогда, как показывает фиг. 131, при испытании на коррозию в 3%-ном растворе поваренной соли, нагретом до 90—100°, наступает быстрое падение прочности, которое в конце концов ведет к предельной хрупкости¹.

С другой стороны, было найдено, что многочасовой нагрев при температуре, лежащей около самой границы растворимости, значи-



Фиг. 131. Падение прочности и удлинения алюминиевого сплава с 7% Mg при испытании на коррозию в кипящей соленой воде (3% NaCl).



Фиг. 132. Влияние вылеживания на химическую устойчивость алюминиевого сплава с 7% Mg после различной термической обработки.

тельно препятствует этому падению прочности². Этот поразительный факт объясняется следующим образом. Возникающее при нагреве небольшое выделение препятствует дальнейшему развитию выделения при температурах до 100°. Причиной хрупкости материала, обработанного не этим (гетерогенизация) методом, тогда следовало бы считать выделения, образующиеся медленно и, вероятно, в очень мелкой форме. Напряжения, вызываемые какой-либо нагрузкой, и внутренние напряжения в материале, как правило, сильно обостряют названные вредные явления.

Еще до открытия перечисленных закономерностей, сплавы с высоким содержанием магния (5—11% Mg и 0,3—1% Mn, гидрональ, BSS, дураналь и пералюман) уже получили некоторое, правда ограниченное, распространение. Этому способствовала их выдающаяся кор-

¹ Schmidt W., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 257, 1933.

² Brenner P., Z. f. Flugtechn. Motorluftsch., Bd. 21, S. 637—648, 1931, Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 252—258, 1933.

коррозионная устойчивость, достигаемая при благоприятных условиях обработки¹. В отношении механических свойств эти сплавы в холоднодеформированном состоянии могут даже конкурировать с улучшенными сплавами, однако гораздо труднее поддаются обработке и дороже этих последних. Они имеют то преимущество, что способны свариваться без значительной потери прочности. Смогут ли эти сплавы в дальнейшем получить большее распространение, сказать трудно, так как меры борьбы с их коррозией пока не являются в надлежащей степени надежными.

Испытание на коррозионную устойчивость таких сплавов обычным способом, т. е. в шпиндельном аппарате (ср. разд. 42) или в соленой воде при 90—100° не дает отчетливых результатов. Ускоренное испытание материала в состоянии, соответствующем данному моменту, состоит в том, что измеряется количество водорода, выделяемое образцами в растворе 10 г HgNO_3 и 4,5 см³ концентрированной азотной кислоты в 100 г воды. Образцы надо обезжирить, протравить плавиковой и соляной кислотой и перед помещением в раствор провести по стеклянной пластинке, посыпанной песком, чтобы поверхность их стала активной. Фиг. 132 показывает, как по данным этого испытания изменяется при вылеживании алюминиевомагниевого сплав в различных состояниях.

44. Магниево-алюминиевые сплавы

Из металлов с малым удельным весом кроме алюминия в качестве основы сплавов находит себе применение только магний. Магниево-алюминиевые сплавы, например электрон и доуметалл (Dowmetall) однако, гораздо менее устойчивы против коррозии, чем алюминиевые, особенно в присутствии соленой воды². Из применяемых, главным образом прокатываемых, сплавов только сплав, содержащий, примерно, 1,5% Mn (AM 503), ведет себя в этом смысле сравнительно благоприятно³. В прочих сплавах высокой прочности даже очень кратковременное воздействие соленой воды вызывает резкое падение удлинения (ср. разд. 19). Сильно чувствителен электрон и по отношению к коррозионной усталости⁴ (Korrosionsermüdung). По отношению к щелочным агентам электрон, напротив, особенно устойчив в противоположность всем алюминиевым сплавам кроме сплавов с высоким содержанием магния.

Хорошая защита против коррозии для магниевых сплавов, делающая возможным употребление их на открытом воздухе, может быть достигнута химической обработкой при травлении. Эффективность

¹ Meissner K. L., Korrosion u. Metallschutz, Bd. 3, S. 68—79, 1934.

² Boyer J. A., U. S. Nat. Adv. Comm. Aeron. Rep. N 248, 1925. — Portevin A. e. Pretet E., C. R. Acad. Sci., Paris, Vol. 185, P. 125—127, 1927; Rev. Metallurg., Vol. 26, P. 259—286, 1929. — Sutton H. e. Le Brocq L. F. J. Inst. Met., London, Vol. 46, P. 53—80, 1931 II. — Brenner P., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 145—151, 1932. — Bengough G. D. a. Whitby L., J., Inst. Met., London, Vol. 52, P. 85—91, 1933 II. — Whitby L., Trans. Faraday Soc., Vol. 29, P. 415—425, 523—531, 844—863, 1318—1331, 1933.

³ Sutton H. a. le Brocq L. F., J. Inst. Met., London, Vol. 46, P. 53—80, 1931 II.

⁴ Gough H. J. a. Sopwith D. G., Engineering, Vol. 136, P. 75—78, 1933; ср. J. Inst. Met., London, Vol. 49, P. 93—122, 1932 II.

свою доказала обработка в хромовокислых ваннах¹, а в последнее время в ваннах, содержащих селен². Для получения покрытия при хромовокислом травлении Сэттон (Sutton) и ле Брок (Le Brosq) рекомендуют 6-часовую обработку при 95° в ванне, содержащей 1,5% дву-хромовокислого калия, 1% алюмината калия и 0,5% едкого натра. Перед травлением следует очистить обрабатываемую поверхность горячим водным раствором едкого натра, а после травления протереть ее ланолином. Для получения селенового покрытия Бенгоу и Уитби (Whitby) предлагают обработку в течение 6—10 мин. в ванне с содержанием 10% селенистой кислоты и 0,1—0,5% поваренной соли при комнатной температуре. Эти покрытия, повидимому, дают известную защиту против сильно действующих коррозионных сред, например морской воды, не предохраняя, однако, от сильного падения удлинения³.

Прокатываемые электроны, нашедшие практическое применение, содержат до 10% Al и обычно до 1% Zn и 1,5% Mn. Все эти примеси при высокой температуре растворимы в магнии в большей степени, чем при низкой⁴. Этим определяется основное условие упрочнения при термической обработке сплавов такого типа. Однако, несмотря на ряд наблюдений над явлениями улучшения в магниевых сплавах⁵, термическая обработка прокатываемых электронов не получила до сих пор распространения в нормальном производстве. Что касается электронного литья, то в последнее время для него употребляются улучшаемые сплавы с содержанием 8—10% Al⁶. Термическая обработка состоит главным образом только в гомогенизации при $410 \pm 3^\circ$, благодаря чему повышается сопротивление разрыву и удлинение, а также в небольшой мере и сопротивление усталости⁷. Путем отпуска при 180° можно даже повысить предел текучести за счет удлинения и сопротивления усталости.

МЕДНЫЕ СПЛАВЫ

45. Бериллиевая бронза

Технические медные сплавы подобно многим сплавам на другой основе способны изменять свои свойства при термической обработке. Однако термическая обработка, направленная для достижения повы-

¹ Hiege K., Metallwirtsch., Bd. 9, S. 361—362, 1930.—Sutton H. a. la Brosq L. F., J. Inst. Met., London, Vol. 46, P. 53—80, 1931 II.—Bengough G. D. a. Whitby L., J. Inst. Met., London, Vol. 48, P. 147—163, 1932 I.—Chaussain M. e. le Fournier H., C. R. Acad. Sci., Paris, Vol. 198, P. 1035—37, 1934.

² Bengough G. D. a. Whitby L., J. Inst. Met., London, Vol. 48, P. 147—163, 1932 I, Vol. 52, P. 85—91, 1933 II.

³ Bengough G. D. a. Whitby L., J. Inst. Met., London, Vol. 52, P. 85—91, 1933 II.

⁴ Cp. Schmid E., Z. f. Elektrochem., Bd. 37, S. 447—459, 1931.—Schmid E. u. Siebel G., Metallwirtsch., Bd. 10, S. 923—925, 1931.—Schmid E. u. Seliger H., Metallw., Bd. 11, S. 409—411, 421—424, 1932.

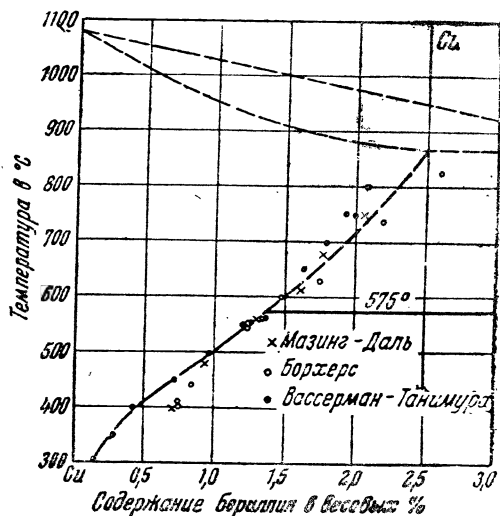
⁵ Daniels S., Mech. Engng., Vol. 47, P. 793—799, 1925.—Archer R. S., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 10, P. 718—747, 1926; cp. Z. f. Metallkde., Bd. 19, S. 253—254, 290—291, 1927.—Soughton B. a. Miyake M., Trans. Amer. Inst. min., met. Engr., Vol. 73, P. 541—559, 1926.—Meissner K. L., J. Inst. Met., London, Vol. 38, P. 195—216, 1927 II; Metallw., Bd. 7, S. 128—136, 252—258, 1928.—Gann J. A., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., S. 309—332, 1929.—Schmid E. u. Siebel G., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 765—768, 1934.

⁶ Templin R. L., Proc. Amer. Soc. Test. Mat., Vol. 33, P. 364—386, 1933 II.

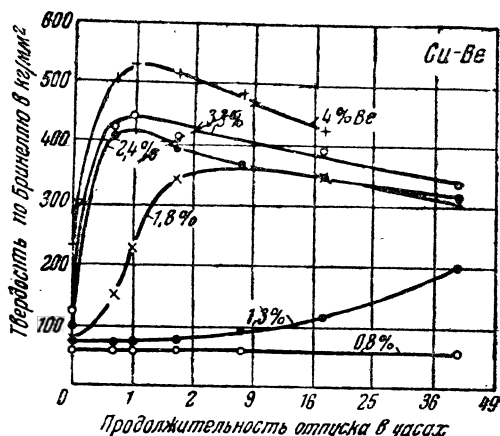
⁷ Cp. статью Dowmetal, Midland, Mich., 1934.

шенных механических свойств, находит практическое применение лишь в немногих случаях¹.

Своим необычайно сильным эффектом улучшения особенно широко известны меднобериллиевые сплавы или бериллиевые бронзы, подробно исследованные Мазингом и его сотрудниками². Прежние исследователи бериллиевых бронз не интересовались вопросом их упрочнения³. Диаграмма состояния (фиг. 133)⁴ показывает, что сплавы с содержанием около 1% Ве способны упрочняться. При таком небольшом содержании бериллия, по Хессенбруху, сначала необходимо произвести холодную деформацию, чтобы достигнуть заметного эффекта улучшения. Твердость при улучшении сильно повышается с увеличением содержания бериллия (фиг. 134) и достигает, начиная с 2,5% Ве,



Фиг. 133. Растворимость бериллия в меди.



Фиг. 134. Упрочнение меднобериллиевых сплавов при 350° после закалки с 800° (по Мазингу и Далю).

значений выше 400 кг/мм². Эти свойства не могут быть превзойдены никакими другими хорошо улучшающимися медными сплавами.

¹ Cp. Cook M., Met. Ind., London, Vol. 45, P. 83—87, 101—105, 134—136, 1934.

² Masing G., Z. f. Metallkde, Bd. 29, S. 19—21, 1928., Bd. 22, S. 90—94, 1930; Wiss. Ver. Siemens-Konz., Bd. 8 I, S. 187—196, 1929.—Dahl O., Z. f. Metallkde, Bd. 20, S. 22—24, 1928.—Dahl O., Holm E. u. Masing G., Z. f. Metallkde, Bd. 20, S. 431—433, 1928.; Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 8, I, S. 154—186, 1929.—Dahl O. u. Haase C., Z. f. Metallkde, Bd. 20, S. 433—436, 1928.—Masing G. u. Dahl O., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 8 I, S. 101—125, 126—141, 149—153, 1929.—Masing G. u. Haase C., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 8 I, S. 142—148, 1929.—Smith J. K., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., S. 65—77, 1932.—Masing G. u. Koch L., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 137—139, 160—163, 1933.—Hessebruch W., Festschrift Heraeus-Vacuumschmelze Hanau, S. 201—232, 1933; Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 245—250, 1933.

³ Corson M. G., Brass Wld., Vol. 22, P. 314—320, 1926; Met. Ind., London, Vol. 29, P. 555—556, 623—624, 1926.—Bassett W. H., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 218—232, 1927.

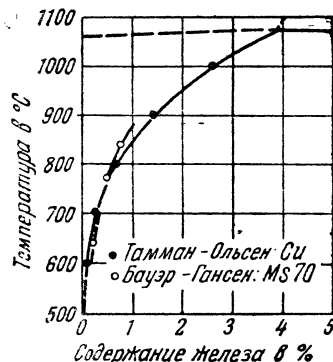
⁴ Masing G. u. Dahl O., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 8, S. 94—100, 1929.—Borchers H., Metallwirtsch, Bd. 11, S. 317—321, 329—330, 1932.—Tanimura H. u. Wassermann G., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 179—181, 1933.

Особо широкое практическое применение, например для мелких пружин, деталей часов и т. п., находит сплав с 2,5% Ве. На фиг. 63 и 64 показан процесс улучшения при различных температурах плавленных в вакууме сплавов с 2,5% Ве. Дополнительная прокатка с обжатием в 30% перед процессом улучшения только ускоряет его, не повышая достигаемой твердости. Полностью улучшенные сплавы получают сопротивление разрыву, примерно, 140 кг/мм² при небольшом удлинении. Модуль упругости бинарного сплава с 2,5% Ве повышается благодаря улучшению с 12 000 кг/мм² в закаленном и отожженном состоянии до 13 000 кг/мм² в состоянии упрочненном.

Различными присадками можно снизить содержание бериллия, необходимое для достижения таких максимальных показателей¹. Кроме того, в этих случаях и улучшение происходит при более высоких температурах. Действенными в указанном смысле являются присадки олова, цинка, алюминия, марганца, серебра, кремния, титана и в некоторой мере железа и кобальта. При содержании этих металлов в количестве нескольких процентов (5% Ag, 5% Mn, 3% Si и 3% Ti) можно уже в сплавах с 1% Ве достигнуть твердости 250—350 кг/мм². Судя по нашим опытам, аналогично влияет присадка хрома. Небольшая присадка фосфора как будто ускоряет улучшение бериллиевых бронз, не усиливая его².

Подобно меди при помощи присадки бериллия можно сделать способными к упрочнению и медноникелевые сплавы³. Закалку и отпуск следует производить при температуре, повышающейся с увеличением содержания никеля.

Так как бериллий является энергично реагирующим металлом, то техника плавки меднобериллиевых сплавов требует проведения специальных мероприятий. При обычном плавлении надо сначала подвергнуть медь раскислению. Несмотря на это, при введении бериллия, который обычно присаживается в форме лигатуры с 12,5% Ве, имеет место известный угар. Этот последний можно значительно уменьшить применением соляного покрова из низкотемпературной смеси хлоридов. Еще лучше, производить плавку в вакууме, что в случае применения графитовых тиглей дает возможность получения точного химического состава и предохраняет от загрязнений⁴.



Фиг. 135. Растворимость железа в меди и латуни.

46. Прочие улучшаемые бинарные сплавы на медной основе

У большого числа бинарных сплавов на медной основе имеются налицо необходимые условия для упрочнения при выделении. Но лишь

¹ Masing G. u. Dahl O., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 8 I, S. 202—210, 1929.—Hessenbruch W., Festschrift Heraeus—Vacuumschmelze Hanau, S. 20—32, 1933; Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 245—250, 1933.

² Masing G. u. Dahl O., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 8 I, S. 197—201, 1929.

³ Masing G. u. Pocher W., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 11 II, S. 93—98, 1932.

⁴ Hessenbruch W., Festschrift Heraeus—Vacuumschmelze Hanau, S. 201—232, 1933; Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 245—250, 1933.

у немногих сплавов эффект улучшения настолько велик, чтобы обеспечить им большее распространение по сравнению с чистой медью и медными сплавами, представляющими главным образом твердые растворы. Как известно, последние сплавы издавна нашли себе широкое применение.

Из бинарных сплавов обнаруживают очень сильное упрочнение сплавы с титаном¹. Сплав приблизительно с 5% Ti после закалки с 900° и отпуска при 350—450° (10—20 час.) достигает твердости почти 300 кг/мм². При содержании 3% Ti достигается сопротивление разрыву выше 70 кг/мм² при высоком удлинении 30%. Улучшенные сплавы редко сохраняют свое прежнее удлинение. Алюминиевые сплавы в этом отношении представляют исключение.

К улучшению способны далее сплавы меди с кремнием², магнием³, хромом⁴, кобальтом⁵, железом⁶ и серебром⁷, однако в сравнительно небольшой мере. Несмотря на известное повышение твердости в ряде случаев были обнаружены при этом лишь незначительные изменения прочности.

Содержащие кремний сплавы находят некоторое применение из-за высоких механических свойств, которыми они частично обязаны своей способности к упрочнению, а также ради хороших литейных свойств. Известны сплавы с содержанием 3—5% Si и до 15% Mn⁸, например бронза Изима (Isima), Эвердур (Everdur): 3—4,5% Si; 1—1,2% Mn, сплавы с цинком в количестве до 30%⁹, например томбазиль (Tombasil), с цинком и оловом¹⁰ (геркулой — Herculoys: 3,25% Si; 1,5% Zn и 0,5% Sn), с цинком и железом¹¹ (бронза Р. М. Г.).

Сплавы с хромом, железом и серебром уже при очень низком содержании этих примесей (0.1—0,5%) обнаруживают после холодной деформации значительное повышение температуры разупрочнения. Это явление особенно заметно на закаленном материале, что, повидимому, следует объяснить налагающимся процессом упрочнения¹².

¹ Kroll W., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 33—34, 1931. — Schumacher E. a. Ellis W. C., Met. & Alloys, Vol. 3, P. 111, 1931. — Hensel F. R. a. Larsen E. J., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 55—64, 1932.

² Smith C. St., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., S. 164—193, 1930. — Wilkins R. A. Met. & Alloys, Vol. 4, P. 123—126, 1933. — Cp. Mehl R. F. a. Barrett Ch. S., Trans. Amer. Inst. min. met. Eng. Inst., Met. Div., P. 78—122, 1931.

³ Dahl O., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 6, S. 222—234, 1927. — Jones W. R. D., J. Inst. Met., London, Vol. 46, P. 395—422, 1931 II.

⁴ Gorson M. G., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 435—450, 1927.

⁵ Corson M. G., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., S. 435—450, 1927. — Smith C. St., Min. & Metallurgy, Vol. 11, P. 213—215, 1930.

⁶ Hanson D. a. Ford G. W., J. Inst. Met., London, Vol. 32, P. 335—365, (1924 II). — Tammann G., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 365—368, 1930. — Tammann G. u. Oelsen W., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 186, S. 257—288, 1930.

⁷ Weinbaum O., Z. f. Metallkde, Bd. 21, S. 397—405, 1929. — Ageew N., Hanson M. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 66, S. 350—376, 1930.

⁸ Heusler F. u. Dönnges E., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 171, S. 146—162, 1928. — Voce E., J. Inst. Met., London, Vol. 44, P. 331—361, 1930 II. — Jacobs C. B., Met. & Alloys, Vol. 3, P. 26, 1932.

⁹ Gould H. W. a. Ray K. W., Met. & Alloys, Vol. 1, P. 455—457, 1930. — Vaders E., J. Inst. Met., London, Vol. 44, P. 363—388, 1930 II.

¹⁰ Wilkins R. A., Met. & Alloys, Vol. 4, P. 123—126, 1933.

¹¹ Machin W., Met. Ind., London, Vol. 40, 0,201—202, 1932.

¹² Dahl O., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 8 II, S. 157—173 1929. — Burkhart A., Metallwirtsch., Bd. 10, S. 657—659, 1931.

Это свойство считается очень ценным для таких назначений, при которых требуется высокая пластичность, лишь немного уступающая пластичности меди и связанная с достаточной прочностью при высоких температурах. Примером такого назначения могут служить распорные болты и огневые коробки паровозов.

Растворимость железа в меди лишь незначительно изменяется от присадки цинка (фиг. 135)¹. Выделение железа из латуни идет, правда, значительно быстрее, чем выделение из меди, но еще настолько медленно, что отожженная, содержащая железо, латунь находится обычно в состоянии, способном к улучшению. При нагреве деформированного холодным способом материала это выражается в неравномерной задержке разупрочнения, зависящей от содержания железа².

Растворимость в меди, увеличивающуюся с повышением температуры, обнаруживает и кислород, имеющийся во всякой технической меди. При этом при 1050° в твердый раствор переходит приблизительно 0,015%, а при 600° лишь около 0,007% O₂³. Однако, медь не получает упрочнения вследствие наличия в ней кислорода. Характер образования частиц закиси меди значительно изменяется в зависимости от термической обработки. Отжиг при высокой температуре вызывает уменьшение количества включений Cu₂O, которые при более низкой температуре выделяются вновь в тонкоразмельченном виде. Далее, закись меди может коагулировать в более крупные круглые частицы, что наблюдается в результате длительного отжига при высокой температуре⁴. При отжиге в окислительной атмосфере кислород энергично переходит в медь. Отжигом в вакууме закись меди снова разлагается⁵.

47. Улучшаемые многокомпонентные сплавы на медной основе

К числу улучшаемых относится далее ряд тройных медных сплавов. В так называемых сплавах Корзона (Corson), содержащих кроме кремния какой-нибудь близко стоящий к железу тяжелый металл, способность к улучшению объясняется выделением фаз Fe₂Si, Ni₂Si, Co₂Si и т. д.⁶. Обе последние квазибинарные системы Cu — Ni₂Si

¹ Bauer O. u. Hansen M., Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 121—129, 1934.

² Cook M. a. Miller H. J., J. Inst. Met., London, Vol. 49, P. 247—266, 1932 II.

³ Hanson D., Marryat W. a. Ford G. W., J. Inst. Met., London, Vol. 30 P. 197—238, 1923 II.—Rhines F. N. a. Mathewson C. H., Amer. Inst. min. met. Engr., Techn. Publ., N 534, 1934. Указанная Vogel R. u. Pocher W., Z. f. Metallkde, Bd. 21, S. 333—337, 368—371, 1929, растворимость кислорода, напротив преувеличена (liegt zu hoch)

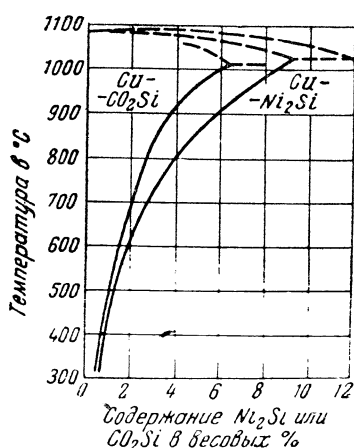
⁴ Baucke W. Int. Z. Metallogr., Vol. 4, P. 155—166, 1913.—Siebe P., Z. f. anorg. allg. Chem., Vol. 154, P. 126—129, 1926.—Seidl E. u. Schiebold E., Z. f. Metallkde, Bd. 18, S. 241—246, 315—321, 345—346, 1926.—Blazey C., J. Inst. Met., London, Vol. 42, P. 375—380, 1929 II.

⁵ Rhines F. N. a. Mathewson C. H., Amer. Inst. min. met. Engr., Techn. Publ., N 534, 1934.

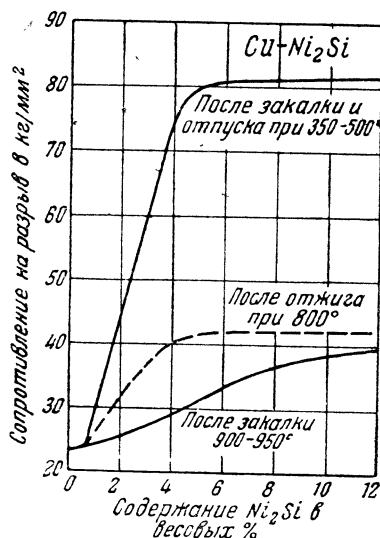
⁶ Corson M. G., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 435—450, 1927; Iron Age, Vol. 119, P. 421—424, 1927; cp. Z. f. Metallkde, Bd. 19, S. 370—371, 1927; Rev. metallurg., Vol. 27, P. 83—101, 133—153, 194—213, 265—281, 1930.—Gregg J. L., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 409—413, 1929.—Smith C. St., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 164—193, 1930.—Ellis W. C. a. Schumacher E. E., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr.,

и $\text{Cu} - \text{Co}_2\text{Si}$ обнаруживают сильно изменяющуюся растворимость составляющих-упрочнителей, распространяющуюся на значительную область концентраций (фиг. 136). Эффект упрочнения сплавов меди с силицидом никеля, достигаемый закалкой с 900° и отпуском при $350-600^\circ$, показан на фиг. 137 и 138. Улучшаемые сплавы, которые обязаны своим упрочнением фазе Ni_2Si , нашли значительное распространение в США, а еще ранее и в Германии под названием купродур (Kuprodur):

Присаживаемый никель понижает по Джонсу, Пфейлю и Гриффитсу (Jones, Pfeil и Griffiths) растворимость кремния¹ (фиг. 139). При более высоком содержании никеля достаточно 0,25% Si для получения замечательно высоких механических свойств. Купроникель 80/20 (80%



Фиг. 136. Пределы растворимости силицида никеля и силицида кобальта в меди (по Вильсону, Силлиману и Литтлю).



Фиг. 137. Механические свойства сплава меди с силицидом никеля (по Корсону).

Cu и 20% Ni с примесью 0,17% Si и 1,26% Mn после закалки с $800-900^\circ$ и отпуска при 550° в течение часа может иметь сопротивление разрыву примерно 65 кг/мм^2 и удлинение 21% по сравнению с сопротивлением разрыву 50 кг/мм^2 у сплава без присадок. Упрочнение наблюдается и у сплавов квазибинарной системы $\text{Cu} - \text{Mg}_2\text{Sn}$ ².

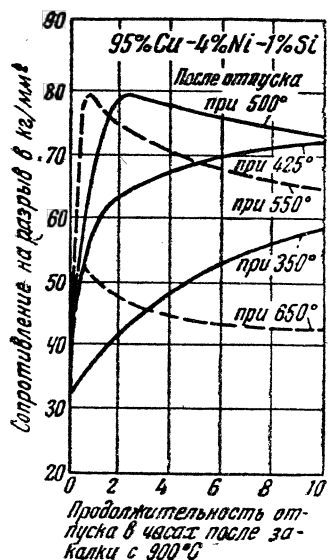
Мы встречаем далее сплавы, способные к улучшению еще в ряде случаев, где это даже трудно предусмотреть. Например ни медно-оловянные, ни медноникелевые сплавы не способны к улучшению, потому что у первых кривая растворимости с падением температуры идет в сторону большего содержания олова, а вторые представляют

Inst. Met. Div., P. 37—82, 1931. — Wilson C. L., Silliman H. F. a. Little E. C., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 131—132, 1933, Contribution N° 11. — Gonsener B. W. a. van Wert L. R., Met. & Alloys, Vol. 5, P. 251—255, 281, 1934.

¹ Jones D. G., Pfeil L. B. a. Griffiths W. T., J. Inst. Met., London P. 433—442, 1931 II.

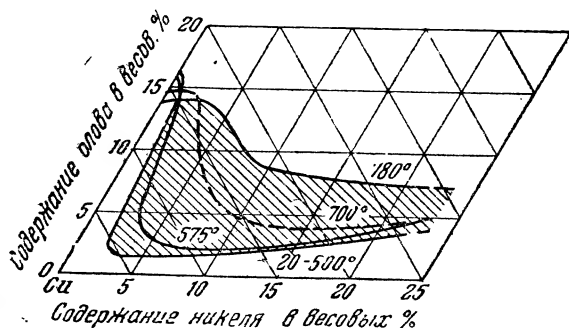
² Dahl O., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 6, P. 222—234, 1927.

непрерывный ряд твердых растворов. Кроме того, олово и никель не образуют соединения. В известной области тройной системы медь — олово — никель тем не менее растворимость этих составляющих в меди с повышением температуры увеличивается (фиг. 140)¹, вследствие чего эти сплавы способны к улучшению². На фиг. 140 они обозначены штриховкой. Кривые твердости одного из сплавов, лежащих в этой области после упрочнения, при-

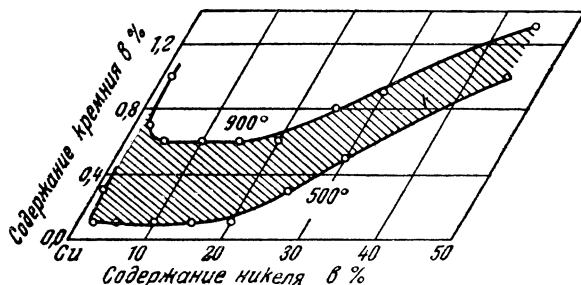


Фиг. 138. Упрочнение сплава меди с силицидом никеля при различных температурах (по Корсону).

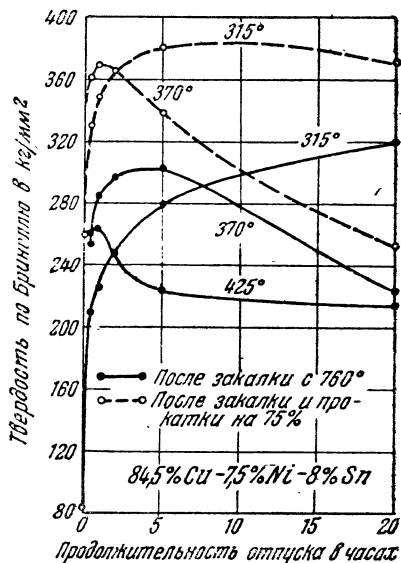
ведены на фиг. 141. Такие сплавы находят некоторое применение, особенно для высококачественного фасонного литья.



Фиг. 140. Предел растворимости в системе медь — никель — олово (по Ишу и Эдзегрову).



Фиг. 139. Предел растворимости в системе медь — никель — хром при 900 и 500° (по Дэйвису, Пфейлю и Гриффиту).



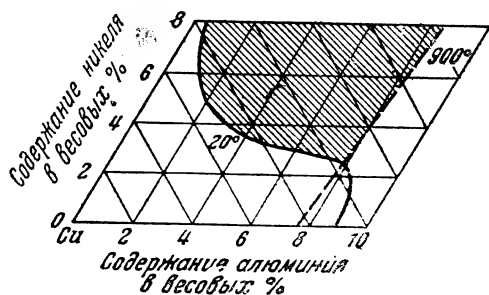
Фиг. 141. Упрочнение сплава меди, никеля и олова (по Вейзу и Ишу).

¹ Eash J. T. a. Upthegrove C., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 221—229, 1933.

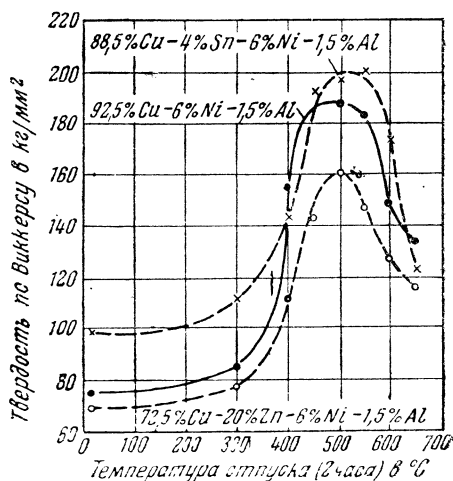
² Price W. B., Grant C. G., a. Phillips A. J., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 514—517, 1928. — Ellis W. E. a. Schumacher E. E., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 535—551, 1929. — Wise E. M. a. Eash J. T., Amer. Inst. min. met. Engr., Techn. Publ., N 523, 1934.

Аналогично дело обстоит по исследованиям Риду (Read) и Гривса (Greaves) в системе медь — никель — алюминий¹. Фиг. 142 изображает предполагаемый вид линий растворимости. Из улучшаемых сплавов такого типа в последнее время особенно рекомендуются сплавы с содержанием выше 5% Ni и 1—2,5% Al (сплавы кунналь)². Чем выше содержание никеля, тем больше должно быть и содержание алюминия, необходимое для получения достаточного эффекта упрочнения. Замена меди цинком (20%) и оловом (4%), а также введение небольших присадок железа в основном не изменяют свойств сплавов. Фиг. 143 характеризует упрочнение, достижимое с помощью термической обработки у некоторых типичных сплавов на медной основе.

Медноалюминиевые сплавы с 8—10% Al становятся способными к улучшению с помощью присадки марганца в количестве 5—13%³. В сплаве с 13% Mn закалка прокатанного листа с 700° и отпуск при 250—300° вызывают повышение твердости с 330 до 570 кг/мм² и повышение сопротивления разрыву с 67 до 96 кг/мм². Характер превра-



Фиг. 142. Предел растворимости в системе медь — никель — алюминий (по Риду и Гривсу).



Фиг. 143. Упрочнение некоторых медных сплавов, содержащих никель и алюминий (кунналь) после закалки с 900° (по Броунсдону, Куку и Миллеру).

щений при улучшении этого сплава до сих пор полностью не выяснен. С помощью присадок до 2,25% Co можно сделать способными к улучшению и сплавы с 9% Al⁴.

¹ Read A. A. a. Greaves R. H., J. Inst. Met., London, Vol. 11, P. 169—213, 1914 I., Vol. 26, P. 57—84, 1921 II.

² Irresberger G., Giesserei-Ztg., Bd. 20, S. 199—204, 1923. — Jitaka J., J. Soc. Mech. Engr., Japan, Vol. 25, P. 1—27, 1922; cp. J. Inst. Met., London, Vol. 36, P. 439—440, 1926 II. — Saito T., Cp. J. Inst. met., London, Vol. 43, P. 459, 1930, I. — Ishikawa T., J. Soc. mech. Engr., Japan, Vol. 31, P. 215—233, 1928; cp. J. Inst. Met., London, Vol. 41, P. 451, 1929 I. — Cook M., a. Miller H. J., Inst. Met., London, Vol. 49, P. 247—266, 1932 I. — Jones G. D., Pfeil L. B. a. Griffiths W. T., J. Inst. Met., London, Vol. 52, P. 139—152, 1933 II; Met. Und., London, Vol. 43, P. 284—286, 1933. — Brownson H. W., Cook M. a. Miller H. J., J. Inst. Met., London, Vol. 52, P. 153—184, 1933 II; Met. Ind., London, Vol. 43, P. 281—283, 1933. — Vaders E., Z. f. Metallkde., Bd. 25, S. 291, 1933; J. Inst. Met., London, Vol. 52, P. 186—187, 1933 II.

³ Heusler F., Z. f. Physik, Bd. 10, S. 403—404, 1922. — Heusler F. u. Dönniges E., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 171, S. 146—162, 1928.

⁴ Morlet E., Rev. Metallurg., Vol. 26, S. 464—487, 554—569, 593—695, 1929.

48. Латунь

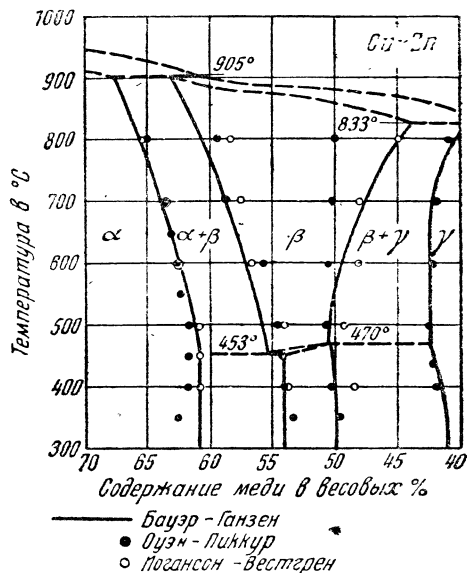
В важнейших медных сплавах — латунях — фазовые превращения в твердом состоянии наступают лишь при содержании меди ниже 68%¹ (фиг. 144). Это указывает, что свойства латуни с высоким содержанием цинка довольно значительно зависят от термической обработки.

Упрочнение в результате термической обработки до сих пор не приобрело большого практического значения. Более того, связанные с термической обработкой изменения структуры часто проявляются весьма вредным образом.

В латунях с содержанием приблизительно до 68% Cu нагревание и охлаждение (если не считать рекристаллизации и образования грубокристаллической структуры) сначала не вызывают каких-либо изменений. Однако при горячей деформации этих латуней появляются характерные явления хрупкости, которые до сих пор не нашли своего объяснения². Часто пытались объяснить их фазовыми превращениями, однако новейшие тщательные исследования не смогли обнаружить каких-либо эффектов, появления которых в этом случае надо было бы ожидать³.

В α -области между 68 и 63% Cu, в которой находятся употребляемые в технике сорта латуни — полутомпак (67% Cu — Ms 67), MS 65 и штамповочная латунь (Druckmessing Ms63), происходит явление, в известной мере обратное процессу выделения. Растворимость цинка в меди с падением температуры повышается и, наоборот, с повышением ее падает, поэтому, если мы нагреем латунь состава, лежащего в этих пределах, то при прохождении линии растворимости выделяются β -кристаллы. Полученные таким образом β -кристаллы могут сохраниться при быстром охлаждении и вызвать известные изменения свойств.

В сплаве Ms67 это явление практически едва ли имеет место, так как для этого должен быть произведен нагрев при температуре выше 850° с последующим очень резким охлаждением. Однако при недостаточной обработке давлением в металле могут остаться свойственные



Фиг. 144. β -область в системе медь—цинк.

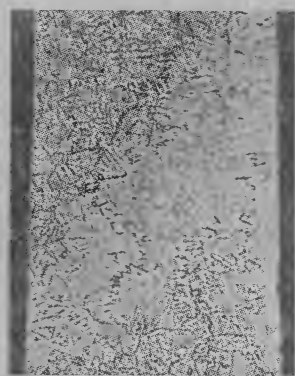
¹ Cp. Bauer O., u. Hansen M., Der. Aufbau d. Kupfer-Zinklegier, Berlin 1925; Mitt. dtsch. Mat. — Prüf. Anst., Sonderheft 4. — Owen E. A. a. Pickup L., Proc. Roy. Soc., London, (A), Vol. 137, P. 397—417, 1932., Vol. 140, P. 179—191, 191—204, 1933, Vol. 145, P. 258—267, 1934. — Johansson A. u. Westgren A., Metallw., Bd. 12, S. 385—387, 1933.

² Cp. Hanse K., Z. f. Metallkde, Bd. 18, P. 247—255, 19.6.

³ Cp. Bauer O. u. Hansen M., Kupfer-Zinklegierungen, S. 65.

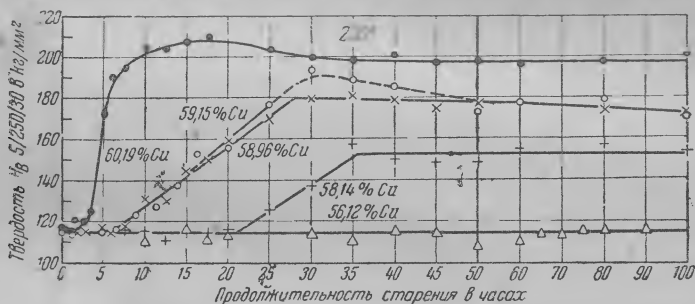
литому состоянию β -кристаллы, присутствие которых ведет к аномалиям¹.

В сплаве Ms 63, содержащем практически до 62% Cu, как правило², появляются небольшие количества β -кристаллов. Предел гомогенности в интервале 550—650° часто превышает при отжиге, и при обычном охлаждении β -кристаллы неполностью растворяются вновь α -кристаллами. В большинстве случаев это не имеет какого-либо значения, однако имеется несколько наблюдений, говорящих о специфическом действии β -включений. Так например, по Остерману (Ostermann) их присутствие уменьшает опасность растрескивания у предметов, изготовленных волочением³. В то же время β -кристаллы значительно ухудшают пластичность, особенно если они при известных условиях отжига образуются на границах зерен или сохраняются в большом количестве вследствие быстрого охлаждения с высокой температуры, например после пайки твердым припоем (фиг. 145)⁴. Действие β -кристаллов на противокоррозионную устойчивость до сих пор не выяснено. Наличие β -частиц проявляется далее еще в том, что при испытании на разрыв обнаруживается ясно выраженный предел текучести⁵.



Фиг. 145. β -выделения в листе из α -латуни (64% Cu) вблизи места твердого припоя. $\times 50$ (по Шиммелю).

Со снижением содержания меди склонность β -фазы превращаться в α -фазу становится все меньше в соответствии с ходом линий равно-



Фиг. 146. Упрочнение при 200° латуней, закаленных с 820—870° (по Ганзену).

весия, однако при содержании до 60% Cu путем закалки невозможно полностью удержать β -состояние, и тогда α -кристаллы образуются в значительном количестве⁶.

¹ Schimmel A., Metallographie d. techn. Kupferlegierungen, S. 60, Berlin. 1930.

² Schimmel A., Kupferlegierungen, S. 41.

³ Ostermann F., Z. f. Metallkde, Bd. 10, S. 329—336, 1931.

⁴ Ostermann F., Z. f. Metallkde, Bd. 19, S. 349—351, 1927. — Schimmel A., Kupferlegierungen, S. 60. — Sachs G., Metallw., Bd. 13, S. 79—81, 1934.

⁵ Köster W., Z. f. Metallkde, Bd. 19, S. 304—310, 1927.

⁶ Phillips A. J., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 194—202, 1930. — Baker R. S., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 159—164, 1932.

При содержании 54—60% Cu латуни и в состоянии равновесия состоят из смеси α - и β -кристаллов. Свойства этих α — β -латуней, находящихся техническое применение в пределах названных составов, по двум причинам сильно зависят от термической обработки.

Прежде всего вследствие подробно описанного в разд. 27 превращения β -фазы в α -фазу (фиг. 146 и 147) во всей области α — β -кристал-

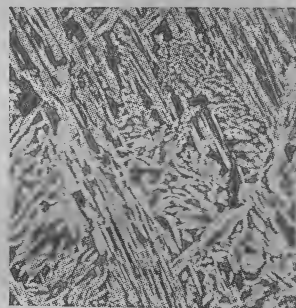


Фиг. 147. Упрочнение латуни примерно с 60% Cu при различных температурах после закалки с 820° (по Ганзену)

лов термическая обработка вызывает явления сильного упрочнения¹. Изменения структуры обнаруживают при этом большое сходство с теми изменениями, которые происходят в закаленной стали². Замечателен факт, что при медленном охлаждении, т. е. при выделении α -кристаллов при высокой температуре, эти последние образуют характерные неправильные образования в виде пучков игл (фиг. 148); отпуск при низких температурах после закалки, напротив, вызывает образование геометрически четко очерченных и правильно ориентированных пластинок α -кристаллов в каждом β -кристалле (фиг. 149). α -кристаллы вновь изменяют свою форму, если α — β -структура образуется заново после деформации и рекристаллизации при низкой температуре.

Превращение влияет особенно сильно на свойства мунцметалла (кованая латунь Ms60), однако до сих пор этому явлению уделялось мало внимания. Ms60 употребляется преимущественно в форме листов в тех случаях, когда к пластичности металла и к внешнему его виду предъявляются невысокие требования.

С другой стороны, в прессованной или твердой латуни приблизительно с 58% меди форма кристаллов α оказывает большое влияние

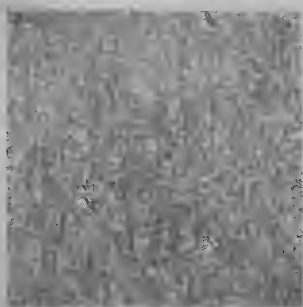


Фиг. 148. Нормальная структура α — β -латуни (Ms 58).
× 50 (по Шиммелью).

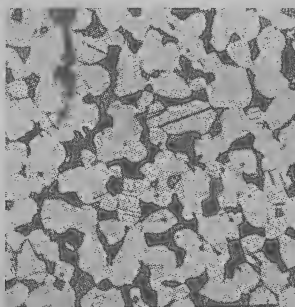
¹ Homerberg V. O. a. Schaw D. N., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Vol. 70, P. 365—374, 1924. — Williams R. S. a. Homerberg V. O., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Vol. 70, P. 375—389, 1924. — Matsuda T., J. Inst. Met., London, Vol. 39, P. 67—109, 1928. — Hansen M., Z. f. Physik, Bd. 59, S. 466—496, 1930; Z. f. Metallkde, Bd. 22, P. 149—154, 1930. — Cp. Fraenkel W. u. Becker H., Z. f. Metallkde, Bd. 15, S. 103—105, 1923.

² Mehl R. F. a. Marzke O. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 123—161, 1931. — Hanemann H. u. Schröder O., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 269—273, 297—300, 1931. — Straumanis M. u. Weerts J., Z. f. Physik, Bd. 78, S. 1—16, 1932. — Weerts J., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 265—270, 1932. — Marzke O. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 64—68, 1933.

на свойства сплава. Эта латунь по своей структуре представляет среди других технических сплавов весьма редкий случай. Ее основу образует промежуточная фаза, β -латунь. Хотя β -латунь в противоположность прочим промежуточным фазам очень пластична, в этом отношении она значительно отстает от α -латуни (по крайней мере при комнатной температуре). Поэтому свойства прессованной латуни определяются главным образом количеством и формой присутствующих в ней кристаллов α . Латунь обычно применяется в том состоянии, в каком она выходит из прутково-трубного пресса (Strangpresse). Но так как процесс прессовки прутков и труб очень сложен, то взаимозависимость между режимом прессовки, структурой и свойствами латуни трудно обнаружить и учесть. Передний конец прутка, отпрессованный при более высокой температуре, имеет другие свойства и



Фиг. 149. Пластинкообразные α -выделения в β -кристалле Ms 60 после закалки с 830° и отпуска при 280°, 5 минут. $\times 375$ (по Страуманису и Виртеу).



Фиг. 150. α — β -латунь (59% Cu) с рекристаллизационной структурой. $\times 100$ (по Шиммелю).

другую структуру, чем задний его конец¹. В переднем конце прутка образуются крупные кристаллы β , в которых затем выделяются игольчатые кристаллы α ; эту структуру трудно изменить новым нагревом. В заднем конце прутка наблюдается мелкозернистая деформированная или рекристаллизационная структура кристаллов α и β , которые при новом нагреве имеют большую склонность к укрупнению.

Вследствие малой связи между более вязкими кристаллами α и, быть может, большего количества кристаллов β , механические качества у заднего конца прутка хуже, чем у переднего.

При прессовке в штампах (Gesenkpressen) заготовки, взятые от заднего конца прутка, часто склонны к растрескиванию. До сих пор не найдены методы какой-нибудь дополнительной обработки, могущей придать однородность прессованному прутку. Здесь помогает лишь

¹ Schreiter W., Z. f. Metallkde, Bd. 18, S. 285—287, 1926. — Köster W. Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 154, S. 197—208, 1926. — Hinzmann R., Z. f. Metallkde, Bd. 19, S. 297—302, 1927, Bd. 25, S. 67—70, 1933. — Bauer O. u. Memmler K., Mitt. dtsh. Mat.-Prüf.-Anst., 1929, Sonderheft 8. — Siebe P. u. Elsner G., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 109—114, 1930. — Hinzmann R. u. Flössner H., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 115—118, 1930. — Eisbein W. u. Sachs G., Mitt. dtsh. Mat.-Prüf.-Anst. 1931, Sonderheft 16, S. 71—96. Eisbein, 2., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 79—84, 1932.

наиболее быстрое прессование при высокой и, по возможности, равномерной температуре, иногда также и употребление коротких болванок для прессования.

Изображенное на диаграмме состояний превращение β -фазы (в другую β' -фазу) практически не имеет значения. Как уже подробнее описывалось в разд. 25, это превращение состоит, вероятно, лишь в том, что атомы меди и цинка соответственно упорядочиваются, образуя кристаллическую решетку соединения CuZn . Ни структура, ни свойства не зависят сколько-нибудь заметным образом от этого процесса упорядочения.

49. Оловянная и алюминиевая бронза

Ранее придерживались мнения, что β -латунь подвергается эвтектоидному распаду приблизительно при 460° ¹, подобно тому как это в действительности происходит с β -фазами в системах медь — алюминий и медь — олово. Эти процессы (см. разд. 30) необычайно сложны и влияние их на свойства соответствующих сплавов до сих пор трудно проанализировать. С точки зрения практики значение эвтектоидного распада высоколегированных оловянных и алюминиевых бронз очень невелико.

Оловянные бронзы находят применение в обработанном виде лишь в состоянии твердых растворов, содержащих приблизительно 9% Sn. Для литья употребляются значительно более высоколегированные бронзы. Характер превращений при концентрациях от 14% Sn и условия термической обработки² представлены на диаграмме состояния³ (фиг. 151), еще очень неясной в части более высоких концентраций олова. После медленного охлаждения бронзы становятся относительно твердыми; после закалки с $600\text{--}650^\circ$, напротив, — особо мягкими (фиг. 152). Отпуск при $150\text{--}300^\circ$ вызывает улучшение, растущее с содержанием олова (до эвтектоидного состава приблизительно при 25% Sn). β -фаза в области своего существования так пластична, что легко поддается деформации⁴.

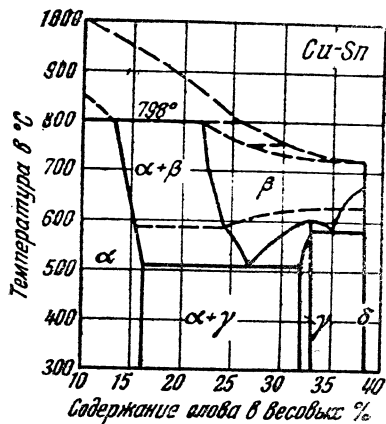
¹ Cp. Bauer O., u. Hansen M., Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen, S. 37.

² Heuscock u. Neville, Philos. Trans. Roy. Soc., London, (A), Vol. 202, P. 1—69, 1903/1904. — Bauer O. u. Vollenbruck O., Mitt. dtsh. Mat.-Prüf.-Anst., Bd. 40, S. 181—215, 1922. — Ishihara T., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 13, P. 75—100, 1924; J. Inst. Met., London, Vol. 31, P. 315—348, 1924 I. — Stockdale D., J. Inst. Met., London, Vol. 34, P. 111—124, 1925 II. — Raper A. R., J. Inst. Met., London, Vol. 38, P. 217—240, 1927 II. — Matsuda T., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 17, P. 141—161, 1928; J. Inst. Met., London, Vol. 39, P. 67—109, 1928 I. — Garson A. O., Month. Bull. Canad. Inst. min. met., P. 129—207, 1929. — Hamasumi M. a. Nishigori S., Techn. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 10, P. 131—187, 1931. — Eash J. T. a. Upthergrove G., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 221—253, 1933. — Westgren A. u. Phragmen G., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 175, P. 80—89, 1928. — Carlsson O. u. Hägg G., Z. f. Kristallogr. Abt. A. Bd. 83, S. 308—317, 1932.

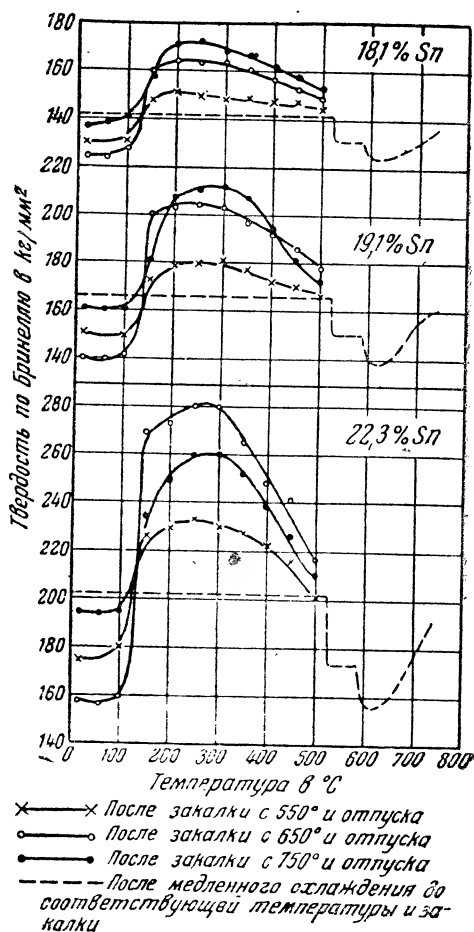
³ Grenet, J. Iron Steel Inst., Vol. 84, P. 25, 1911. — Portevin A., C. R. Acad. Sci., Paris, Vol. 158, P. 1174, 1914. — Andrew J. H., Int. Z. Metallogr., Bd. 6, S. 30—43, 1914. — Ishihara T., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 11, P. 207—222, 1922, Vol. 15, P. 225—246, 1926. — Matsuda T., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 11, P. 223—268, 1922; Vol. 13, P. 419—425, 1925; J. Inst. Met., London, Vol. 39, P. 67—109, 1928 I. — Bauer O. u. Vollenbruck O., Z. f. Metallkde, Bd. 16, S. 426—429, 1924.

⁴ Bauer O. u. Vollenbruck O., Z. f. Metallkde, Bd. 17, S. 60—61, 1925. — Kent W. L., J. Inst. Met., London, Vol. 35, P. 45—53, 1926 I. — Matsuda T., J. Inst. Met., London, Vol. 39, P. 67—109, 1928 I.

Алюминиевые бронзы с содержанием до 10% Al и выше употребляются как в обработанном, так и в литом виде, когда, судя по диаграмме состояния¹, термическая обработка уже оказывает влияние (фиг. 153)². При содержании до 12% Al бронзы способны к горячей деформации. В этой области медленное охлаждение приводит к упрочнению, сильно повышающемуся с содержанием алюминия. Закалка приблизительно с 600° делает эти сплавы с любым содержанием алюминия сравнительно мягкими. При литье сплава эвтектоидного состава (12,5% Al) для получения его в мягком состоянии достаточно уже ускоренного охлаждения³. Более высокие температуры закалки лишь при



Фиг. 151. Эвтектондный распад в системе медь — олово.



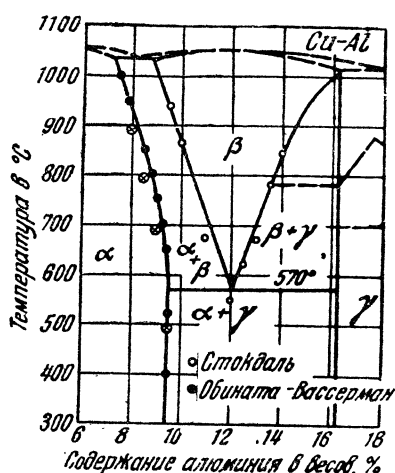
Фиг. 152. Твердость различно обработанных меднооловянных сплавов (по Матсуда).

¹ Stockdale D., J. Inst. Met., London, Vol. 28, P. 273—296, 1922 II, Vol. 31, P. 275—295, 1924 I.—Jette E. R. Phragmen G. a. Westgren A. F., J. Inst. Met., London, Vol. 31, P. 193—215, 1924 I.—Obinata J. u. Wassermann G., Naturwiss., Bd. 21, S. 382—385, 1934.

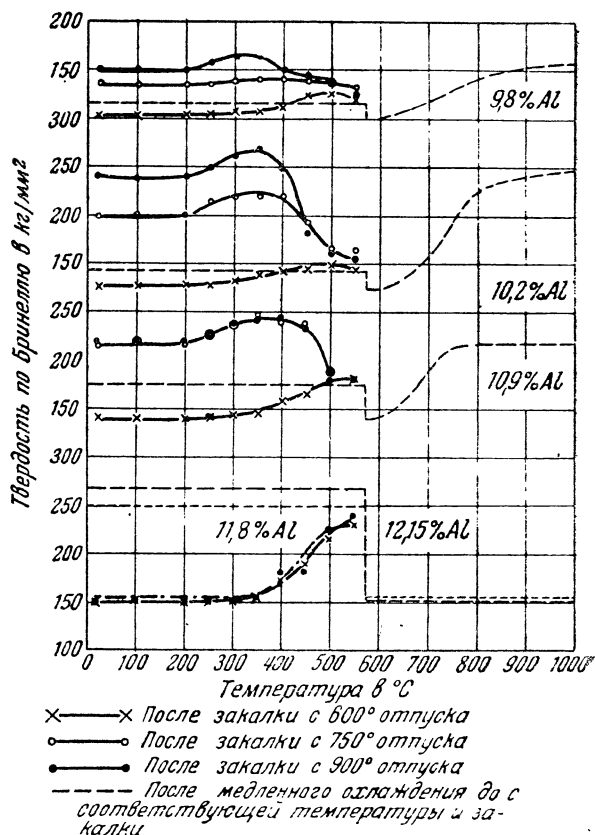
² Grenet J., Iron Steel Inst., Vol. 84, P. 25, 1911.—Edwards C. A., Int. Z. Metallurg., Bd. 3, S. 179—194, 1913.—Hanemann H. u. Merica P., Int. Z. Metallurg., Bd. 4, S. 209—227, 1913.—Andrew J. H., Int. Z. Metallurg., Bd. 6, S. 30—43, 1914.—Portevin A., e. Arnou, Rev. Met., Vol. 13, P. 101, 1916.—Greenwood J. N., J. Inst. Met., London, Vol. 19, P. 55—122, 1918 I.—Seidel L. R. a. Horwitz G. J., Chem. met. Engng., Vol. 21, P. 179—181, 1919.—Isihara T., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 11, P. 297—222, 1922.—Matsuda T., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 11, P. 223—268, 1922, Vol. 13, P. 410—425, 1925; J. Inst. Met., London, Vol. 39, P. 67—109, 1928.—Bouldoires J., Rev. Met., Vol. 24, P. 357—376, 463—473, 1927.

³ Greenwood J. N., J. Inst. Met., London, Vol. 19, P. 55—122, 1918 I.—Reader R. C., J. Inst. Met., London, Vol. 29, P. 297—325, 1923 I.

высоком содержании алюминия действуют на твердость в сторону ее снижения, так как в других случаях β -фаза, очевидно, сама по себе



Фиг. 153. Эвтектонидный распад в системе медь — алюминий.



Фиг. 154. Твердость различно обработанных медноалюминиевых сплавов (по Матеуду).

достаточно тверда. Отпуск β -фазы (при содержании около 10% Al ведущийся при 300°, а при содержании 12% Al — приблизительно при 500°) вызывает значительное повышение твердости.

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ ¹

50. Серебряные сплавы

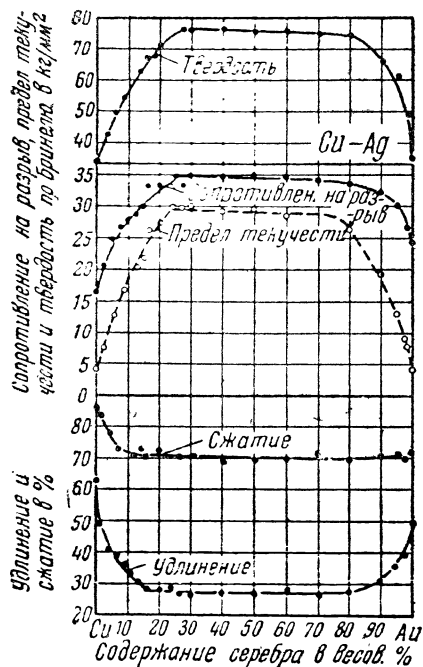
Важнейшим материалом для промышленности, изготавливающей предметы из серебра, являются сплавы серебра и меди. Хотя они обладают по сравнению с другими серебряными сплавами рядом отрицательных свойств, например склонностью к ликвации в слитке ²,

¹ Cp. Nowack L., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 94—103, 140, 1931. — Feussner O. Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 251—253, 1934.

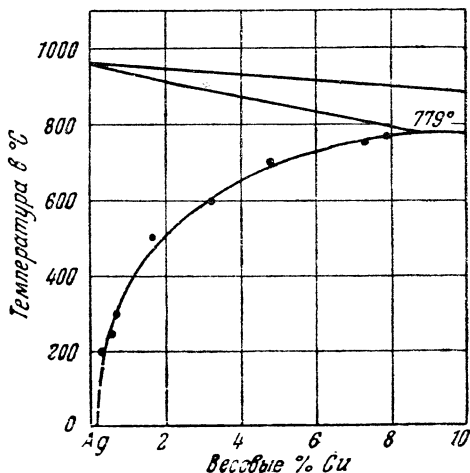
² Smith E. A. a. Turner H., J. Inst. Met., London, Vol. 22, P. 149—201. 1919 II. — Smith W. S., J. Inst. Met., London, Vol. 17, P. 65—103, 1927 I. — Le-roux I. A. A. u. Raub E., Z. f. anorg. allg., Chem., Bd. 178, S. 257—271, 1929. — Watson J. H., J. Inst. Met., London, Vol. 49, P. 347—362, 1932 II.

сильным потускнением (Anlaufen) при употреблении¹ и сильным окислением в процессе плавки (что может быть устранено присадкой фосфора) и при отжиге², они до сих пор не вытеснены другими материалами.

Сплавы с содержанием до 20% Cu, главным образом применяемые на практике, поддаются, как это было впервые установлено Френкелем³, сильному улучшению, которое, однако, до сих пор практического применения не нашло. Чтобы избежать твердости, нежелательной при работе с листовым материалом, рекомендуется лишь закали-



Фиг. 155. Механические свойства медносеребряных сплавов после отжига при 650° (по Броневскому и Кослячу).



Фиг. 156. Растворимость меди в серебре.

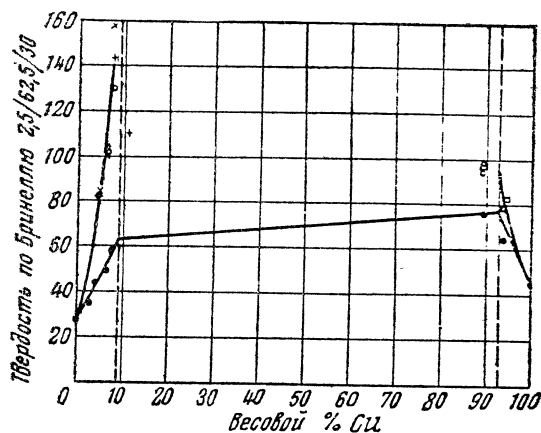
¹ Jordan L., Grenell L. H. a. Herschmann H. K., Techn. Pap. Bur. Stand., N 348, P. 459—496, 1927; Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 460—480, 1927; Met. Ind., London, Vol. 32, P. 427—429, 1928. — Guertler W., Z. f. Metallkde, Bd. 19, S. 68—70, 1927.

² Smith E. A. a. Turner H., J. Inst. Met., London, Vol. 22, P. 149—201, 1919 II. — Leach R. H., a. Chatfield C. H., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 743—758, 1928. — Leroux F. A. A. u. Raub E., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 188, S. 205—231, 1930. — Moser H. u. Fröhlich K. W., Metallwirtsch., Bd. 10, S. 533—535, 1931. — Moser H. J. u. Fröhlich K. W., u. Raub E., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 208, S. 225—237, 1932. — Wise E. M., Growell W. S. a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr. Inst. Met. Div., P. 363—412, 1932. — Moser H., Raub E. u. Fröhlich K. W., Metallw., Bd. 12, S. 497—501, 1933.

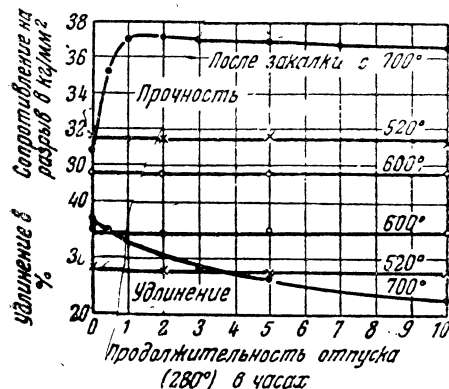
³ Fraenkel W., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 20, S. 386—394, 1926. — Fraenkel W. u. Schalter P., Z. f. Metallkde, Bd. 20, S. 237—243, 1928. — Gregg J. L., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. div. P. 409—413, 1929. — Ageew N., Hansen M. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 66, S. 350—376, 1930. — Wiest P., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 238—241, 1933; Metallw., Bd. 12, S. 47—48, 1933. — Leroux J. A. A. u. Raub E., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 58—63, 1931. — O'Neill H., Farnham G. S. a. Jackson J. F. B. J. Inst. Met., London, Vol. 52, P. 75—84, 1933 II. — Pfister H. u. Wiest P., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 317—320, 1934. — Wiest P. u. Dehlinger U., Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 150—152, 1934. — Mitsche R., Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 159—160, 1934.

вать серебряномедные сплавы после нагрева¹. Состояния равновесия при комнатной температуре нельзя достигнуть даже при очень медленном охлаждении. Обнаруженные при этом изменения свойств указывают, что в растворе всегда остается значительное количество меди (фиг. 155)². В последнее время улучшение как будто систематически начали применять для шприцлится, предназначенного на изготовление точных приборов (Bestecke)³.

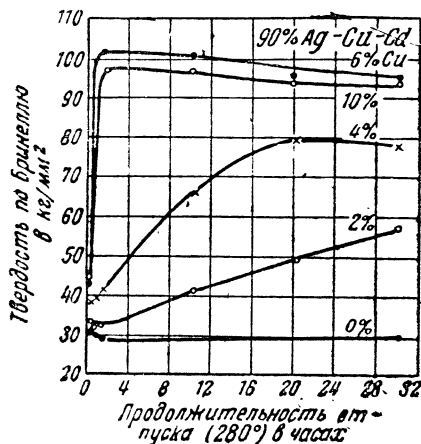
Диаграмма состояния на фиг. 156 показывает, что при 780° в серебре растворимо около 8% Cu, а при температуре ниже 200° только исчезающе малое ее количество⁴. Соответственно с этим практически способными к улучшению являются все серебряные сплавы, содержащие медь. При этом, как показывает фиг. 157, максимальная твердость повышается при содержании меди до 7,5% (стандартное серебро), приблизительно



Фиг. 157. Твердость медносеребряных сплавов после закалки с 770° и упрочнения. После отпуска: X 200°, + 250°, ° 300°, Δ 350°, □ 400°.



Фиг. 158. Влияние температуры закалки на прочность и удлинение серебряного сплава с 16,5% Cu (по Леру и Раубу).



Фиг. 159. Влияние кадмия на твердость медносеребряного сплава с 90% Ag после закалки при 700° и отпуска при 280° (по Новаку).

¹ Leach R. H. a. Chatfield C. H., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr. Inst. Met. Div., P. 743—758, 1928.

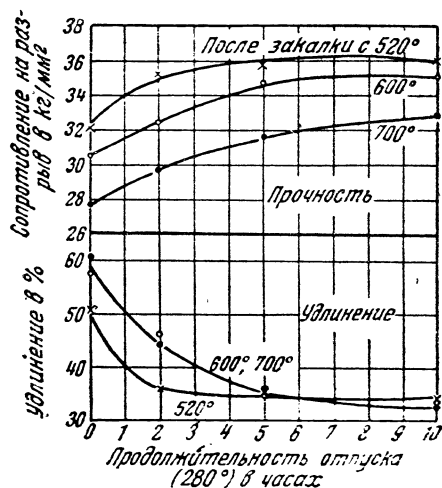
² Kurnakow N. S., Puschin N. u. Senkowsky N., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 68, S. 123—140, 1910. — Kurnakow N. S. u. Achnasarow A. V., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 125, S. 185—206, 1922. — Broniewski W. u. Koslacz S., C. R. Acad. Sci., Paris, Vol. 194, P. 973—975, 1932.

³ Hansen M. Cp. Metallwirtsch., Bd. 12, S. 357, 1933.

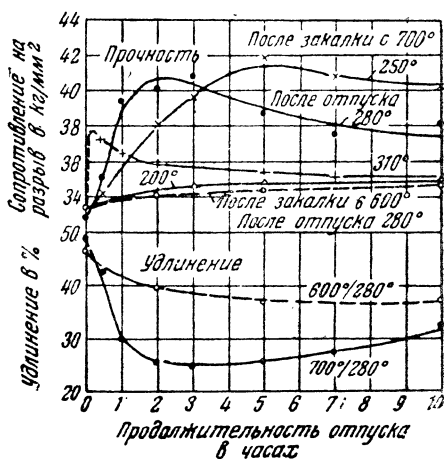
⁴ Ageew N. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 63, S. 293—303, 1930. — Stockdale D., J. Inst. Met., London, Vol. 45, S. 127—155, 1921 I. — Smith C. S. a.

пропорционально количеству меди, и затем изменяется уже незначительно. При очень большом повышении твердости (около 100%), повышение сопротивления разрыву (фиг. 158) бывает сравнительно невелико (около 20%).

Многочисленные исследования серебряномедных сплавов в большинстве случаев не имели прикладного значения и производились лишь потому, что в этой системе мы имеем особенно простой случай выделения. Выделяющиеся кристаллы являются почти чистой медью. Тем не менее изменения структуры, связанные с процессом упрочнения, оказались весьма примечательными¹. Выделение меди не про-



Фиг. 160. Влияние температуры закалки на прочность и удлинение серебряного сплава с 83,5% Ag; 4,2% Cu; 12,3% Zn (по Леру и Раубу).



Фиг. 161. Прочность и удлинение серебряного сплава с 82% Ag; 4,2% Cu; 12,2% Zn; 1,5% Ni после различной термической обработки (по Леру и Раубу).

исходит равномерно и постепенно, напротив, при этом образуются ограниченные области, которые, все более и более разрастаясь, практически полностью обедняются медью (ср. разд. 17).

Монокристаллы серебра при небольшом пересыщении сохраняются в течение всей термической обработки как однородные единицы, при более сильном пересыщении они распадаются.

Кроме бинарных медносеребряных сплавов в последнее время находят себе применение и сплавы с различными другими примесями. Кадмий прибавляется частью в целях улучшения обрабатываемости,

Lindlieff, W. E., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 101—118 1932. — Wiest P., Z. f. Physik, Bd. 74, S. 225—253, 1932. — Schmid, E. u. Siebel G., Z. f. Physik, Bd. 85, S. 36—55, 1933.

¹ Ageew N., Hansen M. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 66, S. 350—376, 1930. — Smith C. S. a. Lindlieff W. E., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 101—118, 1932. — Barrett C. S. a. Kaiser H. F., Physik. Rev. Vol. 40, P. 1035, 1932 II. — Wiest P., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 47—48, 1933. — Schmid E. u. Siebel G., Z. f. Physik, Bd. 85, S. 36—55, 1933. — O'Neill H., Farnham G. S. a. Jackson G. F. B., J. Inst. Met., London, Vol. 52, P. 75—84, 1933 II.

частью в целях повышения стойкости против потускнения¹. Эти сплавы улучшаются примерно одинаково с лишенными кадмия, но содержащими то же количество меди² (фиг. 159). Аналогично действует, повидимому, и присадка цинка³. Для последних сплавов характерно то обстоятельство, что они упрочняются при закалке с гораздо более низких температур, чем сплавы без цинка (фиг. 160). С другой стороны, они в более сильной степени склонны к грубой кристаллизации, вследствие чего их прочность значительно снижается с повышением температуры отжига. Все гомогенные серебряные сплавы при отжиге особенно легко становятся грубозернистыми⁴.

Склонность к грубой кристаллизации сплавов, содержащих цинк, может быть сильно уменьшена присадкой 0,5—1,5% Ni, который в значительной части находится в сплаве в виде включений. Способность к улучшению у этого сплава появляется лишь после закалки с высоких температур⁵ (фиг. 161). Прочность получается несколько более высокой, очевидно, вследствие более тонкого зерна.

Имеются еще исследования о влиянии термической обработки на структуру и свойства серебряноцинковых сплавов в области β -фазы⁶ (ср. разд. 10 и 25). Практического значения такие сплавы не имеют. В системе серебро — кадмий, повидимому, также происходят сложные превращения⁷.

51. Сплавы золота с медью

Золотые сплавы, употребляемые в ювелирном деле и зубной технике, содержат в качестве упрочняющих компонентов главным образом медь и серебро. Наряду с этими элементами в сплавах часто имеется еще небольшая примесь цинка; в последнее время к ним по ряду причин прибавляют платину и палладий⁸.

Значительная часть этих сплавов, как теперь известно, способна к улучшению, главным образом благодаря присутствию в них меди. Этим, повидимому, частично объясняются их давно известные хорошие механические свойства: но с целью повышения прочности начали систематически пользоваться улучшением лишь в последнее время.

¹ Nowack L., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 94—103, 140, 1930. — Leroux J. A. A. u. Raub E., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 58—63, 1931.

² Fraenkel W. u. Nowack L., Z. f. Metallkde, Bd. 20, S. 243, 1928. — Nowack L., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 94—103, 140, 1930. — Keinert M., Z. f. Physik. Chem. Abt. A, Bd. 162, S. 289—304, 1932.

³ Leroux J. A. A., Raub E., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 58—63, 1931.

⁴ Saefelt F. u. Sachs G., Z. f. Metallkde, Bd. 17, S. 155—161, 258—264, 294—298, 1925.

⁵ Leroux J. A. A. u. Raub E., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 58—63, 1931. — Guillet L., Petit A. et Gournot J., Rev. Met., Vol. 29, P. 113—132, 1932. — Pfister H. u. Wiest P., Metallw., Bd. 13, S. 317—320, 1924.

⁶ Petrenko G. J., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 165, S. 297—304, 1927. — Straumanis M. u. Weerts J., Metallw., Bd. 10, S. 919—922, 1931. — Weerts J., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 265—270, 1932. — Smith D. W., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., S. 48—63, 1933.

⁷ Fraenkel W. u. Wolf A., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 189, S. 145—167, 1930. — Kleinert M., Z. f. Physik, Chem. Abt. A, Bd. 162, S. 289—304, 1932.

⁸ Coleman R. L., U. S. Bur. Stand., J. Res., Vol. 1, P. 867—938, 1928. — Smith E. A., Met. Ind., London Vol. 34, P. 342—344, 1929, P. 352, 373—374, 1929. — Wise E. M., Growell W. S. a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr. Inst. Met. Div. S. 363—412, 1932. — Harder O. E., Met. & Alloys, Vol. 5, P. 236—241, 1934.

При механической обработке фазовое превращение отрицательно проявляет себя, и такие сплавы в литом состоянии и после промежуточных отжигов необходимо закалять приблизительно с 500° в холодной воде или спирте¹. В закаленном состоянии они очень пластичны, в то время как после медленного охлаждения крошатся при обработке. Незакаленное литье очень трудно затем исправить отжигом. Сплавы золота и меди при дальнейшей обработке склонны к образованию межкристаллитных трещин, если они становятся грубозернистыми вследствие перенесенной ими критической деформации и последующей рекристаллизации². При этом дело идет преимущественно о сплавах, в которых содержание меди находится к содержанию золота приблизительно в отношении 3:1 (75 весовых % = 18 каратов). Это соответствует соединению AuCu .

Частичное объяснение такого поведения этих сплавов дает нам диаграмма состояний на фиг. 76³. Из анализа различных свойств можно заключить, как это впервые было установлено Курнаковым и его сотрудниками, о фазовых превращениях, которые были объяснены как переход твердых растворов, устойчивых при высокой температуре, по меньшей мере в два соединения с обширными областями существования. В качестве соединений, лежащих в их основе, принимались AuCu и AuCu_3 (ср. разд. 24). Однако в то время как образование фазы AuCu при медленном охлаждении приводит к тому, что сплавы становятся твердыми и хрупкими, при фазе AuCu_3 этого не происходит⁴. Объясняется это, как сказано в разд. 24 и 25, тем, что, хотя по исследованиям Иогансона и Линде оба превращения состоят преимущественно в переходе неупорядоченного твердого раствора в упорядоченный⁵, сплавы с составом, близким к AuCu_3 , сохраняют при этом свою кубическую гранецентрированную решетку: структура сплава также не изменяется, и сравнительно небольшие изменения механических свойств объясняются в этом случае лишь упорядочением атомов⁶.

Фаза AuCu , напротив, при процессе упорядочения принимает

¹ Sterner-Rainer L., Z. f. Metallkde, Bd. 17, S. 162—165, 1925.

² Raub E. Mitt. Forsch. Inst. Edelmet., Bd. 7, S. 127—132, 1934.

³ Kurnakow N. S., Zemsuzny S. E. a. Zasedatelew M., J. Inst. Met., London, Vol. 15, P. 305—331, 1916 I.—Portevin A. et Durand J., Rev. Metallurg., Vol. 16, P. 149, 1919.—C. R. Acad. Sci. Paris, Vol. 172, P. 325—327, 1921.—Sedström E., Ann. Physik (4), Bd. 75, P. 549—555, 1924.—Tammann G. u. Heusler O., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 158, S. 349—358, 1926.—Borelius G., Johansson C. H. u. Linde J. O., Ann. Physik (4), Bd. 86, S. 291—318, 1928.—Grube G., Schonmann G., Vaupel F. u. Weber W., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 201, S. 41—74, 1931.—Haughton J. J. a. Payno R. J., J. Inst. Met., London, Vol. 46, P. 457—4809, 1931 II.—Kurnakow N. S. a. Ageew N. W., J. Inst. Met., London, Vol. 46, P. 481—501, 1931 II.—Le Blanc M. u. Wehner G., Ann. Physik (5), Bd. 14, P. 481—509, 1932.—Broniewski W. u. Weselowski K., C. R. Acad. Sci., Paris, Vol. 198, P. 370—372, 1934.

⁴ Kurnakow N. S., Zemsuzny S. K. u. Zasedatelew M., J. Inst. Met., London, Vol. 15, P. 305—331, 1916 I.—Portevin A. et Durand J., Rev. Metallurg., Vol. 16, P. 149, 1919.—Sterner—Rainer L., Z. f. Metallkde, Bd. 17, S. 162—165, 1925.—Heike W. u. Westerholt F., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 176, S. 200—204, 1928.—Carter F. E. Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 786—803, 1928.—Broniewski W. et Weselowski K., C. R. Acad. Sci., Paris, Vol. 198, P. 569—571, 1934.

⁵ Johansson C. H. u. Linde J. O., Ann. Physik (4), Bd. 78, S. 439—460, 1925., Bd. 82, S. 440—479, 1927.

⁶ Sachs G. u. Weerts J., Z. f. Physik, Bd. 67, S. 507—515, 1931.—Broniewski W. u. Weselowski K., C. R. Acad. Sci., Paris, Vol. 198, P. 369—371, 1934.

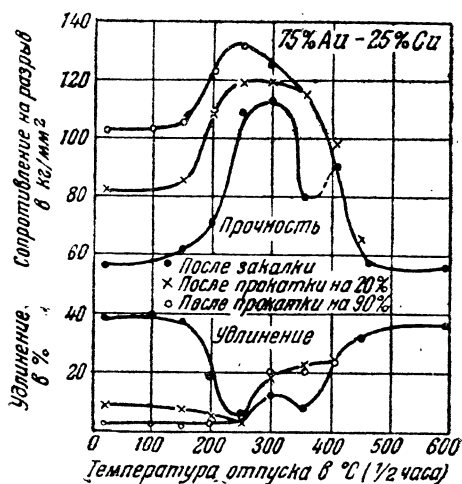
тетрагональную решетку¹. Каждый кристалл при этом распадается на три группы параллельных пластинок различно ориентированных тетрагональных кристаллов². Вследствие этого образуется мартенситная структура, и механические свойства изменяются при этом совершенно так же, как при процессе выделения (фиг. 162)³. Фаза AuCu в неискаженном состоянии, так же как AuCu₃, лишь немного отличается по своим механическим свойствам от неупорядоченного твердого раствора, и только ее промежуточные состояния, которые возникают при низкой температуре, тверды и хрупки. Однако при составах, несколько отклоняющихся от AuCu, повидимому, очень трудно избежать таких упрочненных состояний, если охлаждение очень медленно (ср. фиг. 69) или отпуск длителен.

В отношении физических свойств AuCu и AuCu₃ очень сходны (см. разд. 24).

В результате присадки серебра к меднозолотым сплавам с составами, близкими к AuCu, улучшение постепенно задерживается⁴. Фиг. 10 показывает ту область, в которой еще можно достигнуть отчетливого повышения прочности и твердости термической обработкой. Прочность этих сплавов в закаленном состоянии приблизительно одинакова (50—55 кг/мм²).

Сплавы золота, меди и серебра можно еще значительно упрочнить с помощью присадки палладия и платины. Эти сплавы, особенно с содержанием платины, имеют очень мелкое зерно и лучше отливаются⁵. Такие сплавы находят в США широкое применение в зубной технике.

По соображениям противокоррозионной устойчивости эти сплавы должны по закону границ воздействия Тамманна содержать больше 50 атомных процентов, т. е. больше чем 65—70 весовых процентов, бла-



Фиг. 162. Прочность и удлинение сплава AuCu после закалки при 600°, холодной деформации и отпуска.

¹ Johansson C. H. u. Linde J. O., Ann. Physik (4), Bd. 78, S. 439—460, 1925, Bd. 82, S. 449—479, 1927. — Gorsky W., Z. f. Physik, Bd. 50, S. 64—81, 1928. — Le Blanc M., Richter K. u. Schiebold E., Ann. Physik (4), Bd. 86, S. 929—1005, 1928.

² Ohshima K. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 63, S. 210—223, 1930. — Dehlinger U. u. Graf L., Z. f. Physik, Bd. 64, S. 359—377, 1930. — Graf O., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 248—254, 1932.

³ Nowack L. u. Sachs G., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 94—103, 140, 1930. — Wise E. M., Growell W. S. a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div. P. 363—412, 1932. — Schuch E., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 145—147, 1933.

⁴ Sterner—Rainer L., Z. f. Metallkde, Bd. 17, S. 162—165, 1925, Bd. 18, S. 143—148, 1926, Bd. 19, S. 149—153, 245—248, 1927. — Garter F. E., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., S. 786—803, 1928. — Wise E. M., Growell W. S. a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., 363—412, 1932.

⁵ Falck K., Festschrift Siebert, S. 31—50, Hanau 1931.

городных составляющих¹. Как правило, они содержат 50—65 атомных % золота — платины — палладия, 15—30 атомных % Cu, 7—25 атомных % Ag и до 1% Zn, который делает отливку более плотной и лучше обрабатываемой². Исследования Вайза, Кроуэлла и Иша (Wise, Crowell a. Eash) сплавов с 29 атомными % (равными 13—16 весовым %) Cu, 20 атомными % (равными 15—19 весовым %) Ag, с 1 весовым % Zn, остальное (50 атомных %) — золото + палладий или золото + платина показывают, что приблизительно 30 весовых % Pd вызывают в закаленном состоянии повышение прочности приблизительно на 50% (исходная прочность около 45 кг/мм²), а 30 весовых % Pt — приблизительно на 100%. После закалки с 700° (нагрев в течение 5 мин.) и отпуска при 450° в течение 15 мин. достигается сопротивление разрыву 100 кг/мм² в сплаве с 25% Pd и 110 кг/мм² в сплаве с 30% Pt. При сплавах с меньшим содержанием платины и палладия максимальные показатели достигаются путем отпуска при 350—400° против 300°, если эти металлы отсутствуют (ср. фиг. 162). Подобные же свойства получаются и при нормализованном охлаждении в печи (нагрев при 450° в течение 5 мин.; охлаждение в течение 30 мин. до 250°; с 250° — закалка)³. Технические сплавы с более высоким содержанием золота достигают при этой обработке сопротивления разрыву почти 125 кг/мм². Удлинение при этом снижается до нескольких процентов. Отпуск при более низкой температуре дает меньшие прочности при более высоких удлинениях. Для зубной техники по этим опытам, рекомендуются сплавы со средним содержанием платины в качестве желтых сплавов и сплавы с более высоким содержанием палладия и небольшой присадкой платины в качестве белых сплавов. Последние принадлежат поэтому к сплавам типа белого золота (Weissgold), рассматриваемым в разд. 52.

В Германии применяются главным образом 18-каратные сплавы (75% Au + Pt) с 3, 5, 8 и 10% Pt, 20-каратные с 5 и 10% Pt и 17,5-каратный сплав с 18% Pt⁴.

Причина улучшения сплавов, содержащих платину и палладий, в основном та же, что и в чистых меднозолотых сплавах⁵. С присадкой платины образуется тетрагональная гранцентрированная фаза (Au, Pt) Cu, т. е. фаза AuCu, в которой золото частично заменено платиной. В сплавах, содержащих палладий, может, кроме того, появиться другая тетрагональная фаза, состав которой до сих пор точно не установлен.

¹ Tammann G., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 107, S. 1—239, 1919. — Le Blanc M., Richter K. u. Schiebold E., Ann. Physik (4), Bd. 86, S. 929—1005, 1928, (5), Bd. 1, S. 318—320, 1929. — Graf L., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 77—82, 91—96, 1932.

² Colemann R. L., U. S. Bur. Stand. J. Res., Vol. 1, S. 867—938, 1928. — Wise E. M., Growell W. S. a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 363—412, 1932. — Wise E. M. a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 363—412. — Wise E. M. a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 276—307, 1933.

³ Harder O. E., Met. & Alloys, Vol. 5, P. 236—241, 1934, дает для печного охлаждения следующие указания: нагрев при 700° — 10 мин., закалка в холодную воду, посадка в печь при 450° и равномерное охлаждение в течение 30 мин. до 250°.

⁴ Falck K., Festschrift Siebert, S. 31—50, Hanaу 1931.

⁵ Wise E. M. a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div. P. 276—307, 1933.

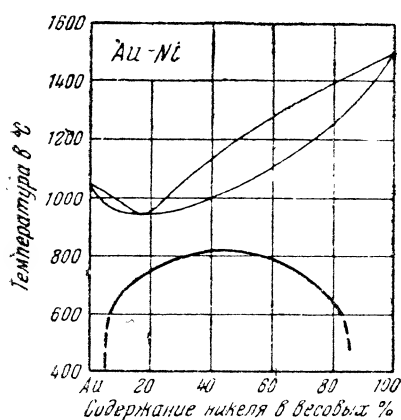
52. Белое золото

В то время как серебро лишь очень постепенно изменяет цвет золота, золотые сплавы с никелем, палладием или платиной становятся белыми уже при сравнительно небольшом содержании этих металлов.

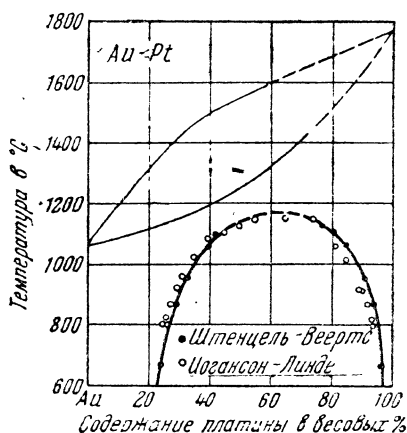
Такие сплавы типа белого золота все в большем объеме применяются в ювелирном деле для замены дорогостоящей платины, а также в зубной технике, особенно для литых частей¹.

Белое золото употребляется далее в качестве промежуточного (диффузионного) слоя в плакированных платиной листах из желтого золота, для того, чтобы можно было сделать слой платины по возможности более тонким (листы триплекс).

Диаграмма состояния сплавов золота и никеля на фиг. 163 показывает, что все рассматриваемые сплавы при медленном охлаждении распадаются на богатый золотом и на богатый никелем твердые рас-



Фиг. 163. Диаграмма состояния системы золото—никель (по Френкелю и Штерну).



Фиг. 164. Диаграмма состояния системы золото—платина.

творы². Сплав в этом состоянии значительно мягче, чем твердый раствор, закаленный, например, с 860°. Путем медленного охлаждения в печи³, а также путем отпуска при температуре выше 450° можно достигнуть после закалки дополнительного эффекта упрочнения⁴, правда весьма незначительного. При этом у богатых золотом сплавов, употребляющихся в зубной технике, вследствие выделения ухудшается стойкость при длительном пребывании в условиях полости рта.

Употребляющиеся в ювелирном деле сплавы типа белого золота содержат обычно наряду с никелем цинк и, кроме того, медь, в качестве присадок, благоприятно действующих на способность к механиче-

¹ Nowack L., Metallw., Bd. 7, S. 465—466, 1928. — Smith E. A., Met. Ind. London, Vol. 34, P. 342—344, 352, 373—374, 1929. — Harder O. E., Met. & Alloys Vol. 5, P. 236—241, 1934.

² Fraenkel W. u. Stern A., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 151, S. 105—108, 1926; P. 160—170, 1927.

³ Wise E. M., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div. P. 384—408, 1929

⁴ Nowack L., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 94—103, 140, 1930.

ской обработке¹. Вайз рекомендует 18-каратный сплав с 75% Au; 16,5% Ni; 3,5% Cu и 5% Zn и 14-каратный сплав с 58,35% Au, 17% Ni, 16% Cu и 8,65% Zn. Эти сплавы после охлаждения на воздухе обладают сопротивлением разрыву 70—80 кг/мм² наряду с хорошим удлинением.

Система золото — платина очень похожа на систему золото — никель (фиг. 164)². Но значительное выделение имеет место лишь при более высоком содержании платины. Соответственно с этим только сплавы с 40—90% Pt достигают в улучшенном виде (400°, 120 час. после закалки с 1200°), а также и в закаленном состоянии очень высоких твердостей (в пределах 300—400 кг/мм² против примерно 25 кг/мм² для золота и 50 кг/мм² для платины)³. Упрочнение сплавов, содержащих до 25% Pt, незначительно⁴.

Небольшая присадка железа (0,1—2%) вызывает в сплавах золота и платины явления упрочнения уже при малом содержании платины⁵. Такие сплавы с 6—20% Pt достигают после закалки с 1000° и отпуска при 500—550° твердости около 100—120 кг/мм² (против 40—60 кг/мм² в закаленном состоянии) и притом тем быстрее, чем выше содержание железа. Причина этого улучшения неизвестна, однако принимается, что присадка железа сильно уменьшает растворимость платины в золоте.

Сплавы золота и железа также улучшаются, но с заметным эффектом лишь при содержании 15—20% Fe⁶. Улучшенный сплав такого состава (упрочнение 400°, 1—2 часа) имеет высокую твердость (примерно 280 кг/мм²) против твердости не выше 100 кг/мм² в закаленном состоянии. Практического значения эти бинарные сплавы золота и железа не имеют.

Присадка цинка (1,5%) к сплавам золота и платины с 10% Pt также вызывает значительный эффект улучшения⁷.

Сходным образом, но не так сильно, действует присадка цинка (3%) к сплаву золота и палладия (10% Pd)⁸. Хотя система золото — палладий представляет непрерывный ряд твердых растворов, которому не свойственно какое-либо фазовое превращение⁹. Наивысшая прочность сплавов золота и палладия не превосходит 35 кг/мм².

В системе золото — марганец обнаруживаются превращения, аналогичные превращениям в системе золото — медь¹⁰. Из устойчивого при высокой температуре непрерывного ряда твердых растворов выде-

¹ Wise E. M., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div. P. 384—408, 1928.—Smith E. A., Met. Ind., London, Vol. 34, P. 342—344, 352, 373—374, 1929.—Nowack L., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 52—53, 1931.

² Johansson C. H. a. Linde J. O., Ann. Physik (5), Bd. 5, S. 762—792, 1930.—Stenzel W. u. Weerts J., Festschrift Siebert, S. 300—308, Hanau 1931.

³ Johansson C. H. u. Linde J. O., Ann. Physik (5), Bd. 5, 762—792, 1930.

⁴ Nowack L., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 94—103, 140, 1931.—Goedecke W., Festschrift Siebert, S. 101—107, Hanau 1931.

⁵ Goedecke W., Festschrift Siebert, S. 101—107, Hanau, 1931.

⁶ Nowack L., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 94—103, 140, 1931.—Jette E. R., Brunner W. L. a. Foote F., Amer. Inst. min. met. Engr., Techn. Publ., N 526, 1934.

⁷ Nowack L., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 94—103, 140, 1931.

⁸ Nowack L., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 94—103, 140, 1931.

⁹ Stenzel W. u. Weerts J., Festschrift Siebert, S. 288—299, Hanau 1931.—Wise E. M., Crowell W. S. a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 363—412, 1932.

¹⁰ Moser H., Raub E. u. Vincke E., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 210, S. 67—76, 1933.—Bumm H. u. Dehlinger U., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 23—24, 1934.

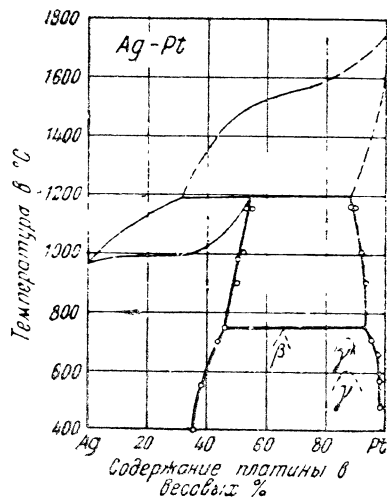
ляются две фазы: Au_3Mn (около 10 весовых % Mn) с тетрагональной гранецентрированной решеткой и AuMn (около 25 весовых % Mn) с тетрагональной пространственноцентрированной решеткой. Связанные с этим изменения свойств до сих пор никем не изучены.

53. Платиновые и палладиевые сплавы

Платиновые и палладиевые сплавы находят себе некоторое применение в зубной технике, в ювелирном деле и при изготовлении деталей часовых механизмов. Вводя многочисленные присадки в эти металлы, можно получить улучшаемые сплавы, которые, однако, до сих пор обрабатываются термически лишь в отдельных случаях.

Упрочнение при выделении (Ausscheidungshärtung) наблюдается в системе платина — золото, уже описанной в предыдущем разделе¹ (ср. фиг. 164). Им объясняется затрудненная механическая обработка сплавов платины и золота за исключением сплавов, близких к чистым металлам, и притом особенно в сторону платины. Путем отжига при 900° сплавы могут быть сделаны сравнительно мягкими (100—150 кг/мм^2). Закалка богатых платиной сплавов (40—90%) приблизительно с 1200° и длительный отпуск при 400° дают твердость в 300—400 кг/мм^2 .

Система платина — серебро отличается от системы платина — золото тем, что в первой гетерогенная область в твердом состоянии достигает линии солидуса (фиг. 165)². По Йогансону и Линде в этой системе при низких температурах возникают кроме того упорядоченные фазы, условия образования которых, однако, до сих пор не выяснены. Обработка богатых платиной сплавов (60—90 весовых %) требует закалки приблизительно с 800° ; изготовление здоровой отливки очень затруднительно вследствие склонности серебра к поглощению кислорода³. Сплавы обнаруживают способность к упрочнению, особенно если в них присутствует медь. Более точных данных по этому вопросу до сих пор не имеется. Путем отжига при 600 — 1000° у сплавов, лежащих в богатой платиной области, достигается твердость 150—200 кг/мм^2 ⁴. На стороне серебра твердая растворимость платины



Фиг. 165. Диаграмма состояния системы платина — серебро (по Йогансону и Линде).

¹ Johansson C. H. u. Linde J. O., Ann. Physik (5), Bd. 5, 762—792, 1930.— Wise E. M., Crowell W. S. a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 363—412, 1932.

² Johansson C. H. u. Linde J. O., Ann. Physik (5), S. 458—486, 1930; Bd. 6, S. 408, 1931.

³ Wise E. M., Crowell W. S. a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr. Inst. Met. Div., P. 363—412, 1932.

⁴ Kurnakow N. S. u. Nemilow W. A., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 68, S. 339—348, 1928.

больше чем растворимость серебра на стороне платины. Сплавы этого типа, имеющие практическое применение, мягки и хорошо обрабатываются. При 30 весовых % Pt прочность серебра повышается всего лишь на 15%¹.

Упрочнение платиновых и палладиевых сплавов, содержащих медь, вызывается появлением упорядоченных фаз в области, соответствующей 50 атомным % (стр. разд. 26)², в чем имеется аналогия с AuCu.

По этой причине богатые платиной сплавы платины и меди исключительно трудно поддаются обработке; наличие фазы PtCu (ниже 800°) обуславливает, повидимому, эффект упрочнения во многих сплавах, употреблявшихся в зубной технике³. Путем отпуска при 500° в сплаве с составом PtCu (около 75 весовых % Pt) может быть достигнута твердость 500 кг/мм²⁴. Фазовые превращения в сплавах, близких к этому составу, необычайно сложны. В зависимости от состава и термической обработки образуются те или иные упорядоченные фазы. Превращения в этих сплавах могут быть задержаны только резкой закалкой с очень высоких температур.

Интересно, что соответствующая фаза (PdCu) в системе медь — палладий существует только в области, соответствующей 35—50 атомным % Pd. Превращение протекает в довольно резко ограниченном температурном интервале (400—750°). Повышение прочности, достижимое при получасовом отпуске на 450° после закалки с 700—750°, следующей за 5-минутным отжигом, как это принято для сплавов, употребляющихся в зубной технике, сравнительно невелико (65—80 кг/мм²)⁵.

Если, однако, в сплаве примерно с 40 атомными %, равными примерно 50 весовым % Pd, половина меди заменена серебром, то указанная термическая обработка дает значительный эффект упрочнения⁶. Сопротивление разрыву тогда повышается приблизительно с 75 кг/мм² в закаленном состоянии почти до 140 кг/мм² в улучшенном. Изготовление и обработка указанных сплавов чрезвычайно просты, если не считать трудностей, возникающих при литье вследствие поглощения и отдачи кислорода.

Твердые растворы состава PtCu₂ и PdCu₂ при низких температурах также переходят в упорядоченные фазы, однако без перестройки решетки и изменения структуры. Их превращение ведет поэтому лишь

¹ Geibel E., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 69, S. 38—46, 1910, Bd. 70, S. 240—254, 1911.

² Holgersson S. u. Sedström E., Ann. Physik (4), Bd. 75, S. 143—162, 1924.—Johansson C. H. u. Linde J. O., Ann. Physik (4), Bd. 78, S. 439—460, 1925, Bd. 82, S. 449—478, 1927.—Borelius G., Johansson C. H. u. Linde J. O., Ann. Physik (4), Bd. 86, S. 291—318, 1928.—Linde J. O., Ann. Physik (5), Bd. 15, S. 249—251, 1932.—Kurnakow N. S. u. Nemilow W. A., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 210, S. 1—12, 1933.—Taylor R., J. Inst. Met., London, Vol. 54, P. 255—273, 1934 I.

³ Wise E. M., Crowell W. S. a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 363—412, 1932.

⁴ Nowack L., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 94—103, 140, 1930.

⁵ Carter F. E., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 759—785, 1928.—Nowack L., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 94—103, 140, 1930.—Wise E. M., Crowell W. S. a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 363—412, 1932.

⁶ Wise E. M., Crowell W. S. a. Eash J. T., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div. P. 363—412, 1932.

к очень незначительным изменениям механических свойств. О влиянии этого превращения на механические и физические свойства уже говорилось в разд. 24 и 25.

В системах платина — железо¹, палладий — железо² и платина — хром³ происходят, повидимому, сходные превращения. характер которых, однако, до сих пор мало изучен.

Точный состав и строение сплавов платины с иридием, находящих себе некоторое применение в зубной технике и ювелирном деле, пока неизвестны. Вероятно, платина образует с иридием, так же как с родием, непрерывный ряд твердых растворов⁴. Иридий сильно повышает твердость и прочность платины. Сплав с 35 весовыми % Ir примерно в пять раз прочнее платины⁵.

В последнее время значительное место завоевывают себе в качестве замены золота сплавы с 20—60% Pd, 30—70% Ag, небольшим количеством золота, меди и упрочняющими присадками цинка, хрома, никеля, железа, олова и т. д. Эти сплавы устойчивы против потускнения и способны к улучшению⁶.

НИКЕЛЕВЫЕ И КОБАЛЬТОВЫЕ СПЛАВЫ

54. Улучшаемые сплавы

По наблюдениям Мазинга и Даля все металлы железной группы (железо, никель и кобальт) приобретают большую склонность к улучшению при введении в них бериллия⁷.

Сплав никеля с 1,5—4% Be после закалки с 1050—1100° и отпуска при 500—600° имеет твердость 350—600 кг/мм², против исходной твердости 100—200 кг/мм². Сплав приблизительно с 1% Be практически не упрочняется.

Под влиянием прочих легирующих примесей никель и с небольшим содержанием бериллия становится способным к улучшению⁸. Сплав с 1% Be и 5% Mo при указанной ранее обработке повышает твердость со 150 почти до 400 кг/мм², а с применением промежуточной холодной деформации — до 450 кг/мм². Примерно те же показатели приобретает сплав, содержащий около 80% Ni, 20% Cr и 1,2% Be при исходной твердости около 200 кг/мм².

Особенно устойчивый против действия кислот многокомпонентный сплав контрацид (Contracid) с 60% Ni, 15% Cr, 7% Mo, (остальные железо и в малом количестве — марганец) — становится способным к упроч-

¹ Nemilow W. A., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 204, S. 49—59, 1932.

² Grigoriew A. T., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 209, S. 295—307, 1932.

³ Nemilow W. A., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 218, S. 33—44, 1934.

⁴ Feussner O. u. Miller L., Festschrift Heraeus-Vakuumschmelze, S. 1—17, Hanau, 1930.

⁵ Geibel E., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 69, S. 38—46, 1910, Bd. 70, S. 240—254, 1911.—Korn F., Met. Ind., London, Vol. 38, P. 309—310, 1931.

⁶ Feussner O., Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 251—253, 1934.—Harder O. E., Met. & Alloys, Vol. 5, P. 236—241, 1934.

⁷ Masing G., Z. f. Metallkde, Bd. 20, S. 19—21, 1928.—Masing u. Dahl O., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 8 I, S. 19—21, 1929.—Masing G. u. Dahl O., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 8 I, S. 211—219, 1929.—Masing G. u. Pocher W., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 11 II, S. 93—98, 1932.

⁸ Hessenbruch W., Festschrift Heraeus-Vakuumschmelze, S. 201—232, Hanau 1933; Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 245—250, 1933.

нению при введении всего лишь 0,6% Be¹. При исходной твердости приблизительно 200 кг/мм², еще вполне допускающей холодную деформацию, посредством отпуска на 450—700° можно достигнуть твердости 300 кг/мм², а с применением холодной деформации и 500 кг/мм². Эта твердость в противоположность твердости никеля с бериллием устойчива вплоть до высоких температур (600—650°). Выделения бериллия не влияют на высокую устойчивость контрактида против кислот и не делают его чувствительнее к интеркристаллитной коррозии².

При помощи присадки бериллия у сплавов никеля с медью тоже можно вызвать значительное упрочнение³.

Сплавы никеля и железа, особенно часто употребляющиеся вследствие их хорошей пластичности для изготовления пружин часовых механизмов, получают необходимую твердость при введении до 1% Be (ниварокс)⁴.

Вследствие большого сродства бериллия к кислороду и азоту у высокоплавких сплавов с бериллием можно получить однородные свойства только путем плавки в вакууме. Применением тиглей из чистого глинозема можно избежать реакции бериллия с материалом тигля.

В некоторых других никелевых сплавах также наступает упрочнение вследствие выделения. Никель стоит в этом смысле между железом и медью, обнаруживая с каждым из этих металлов известное сходство в отношении характера упрочнения.

Старение никелевых сплавов пока практически не используется.

Сплавы никеля с кремнием при содержании выше 5% Si по Далю и Шварцу способны к упрочнению и после очень медленного охлаждения⁵. Путем отпуска приблизительно при 650° можно достигнуть у сплавов с 5,5—7,5% Si твердости 300—400 кг/мм², вдвое превышающей твердость закаленных сплавов (250°). Сплавы никеля с кремнием трудно поддаются обработке. Они замечательны еще тем, что у них, подобно тому как это имеет место у алюминиевых сплавов, выделению в собственном смысле слова предшествует сильное повышение электрического сопротивления, начало которого совпадает с началом упрочнения. Сплавы с 25% Fe приобретают способность к сильному упрочнению уже при малых присадках кремния.

По Кроллю значительное упрочнение наблюдается у тройных сплавов никеля с магнием и углеродом⁶. Сплавы с 0,5—0,6% Mg и 0,1—0,2% C, которые еще легко поддаются обработке, получают путем закалки с 1100—1200° и отпуска при 500° в течение 24 час. твердость в 270—370 кг/мм² и сопротивление разрыву выше 120 кг/мм² с удлинением приблизительно 3%. У сплава с содержанием приблизительно 70% Ni и 30% Cu (монель-металл) максимальные значения приблизительно на 20% меньше. Аналогично магнию, но слабее, действуют кальций и литий; углерод для улучшения совершенно необходим.

¹ Hessenbruch W., Festschrift Heraeus-Vakuumschmelze, S. 201—232, Hanau 1933.

² Hessenbruch W. u. Horst E., Festschrift Heraeus Vakuumschmelze, S. 233—246, Hanau 1933.

³ Masing G. u. Pocher W., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 11 II. S. 93—98, 1932.—Ballay M., C. R. Acad. Sci., Paris, Vol. 198, P. 578—580, 1934.

⁴ Strauman R., Festschrift Heraeus-Vakuumschmelze, 408—423, Hanau 1933.—Rohn W., Z. VDI, Bd. 79, S. 22—23, 1935.

⁵ Dahl O. u. Schwarz N., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 277—279, 1932.—Dahl O., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 277—281, 1932.

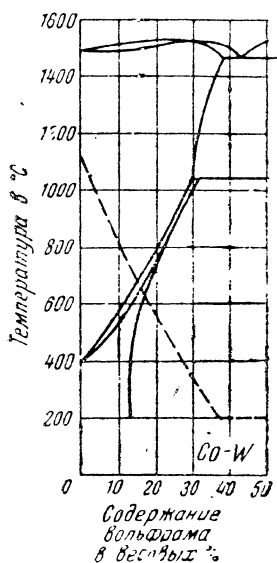
⁶ Kroll W., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 31—32, 1932.

Сплавы никеля, кобальта и железа, а также никеля, кобальта и хрома с содержанием 2,5% Ti также способны к упрочнению и рекомендуются к употреблению в качестве устойчивых при высокой температуре¹.

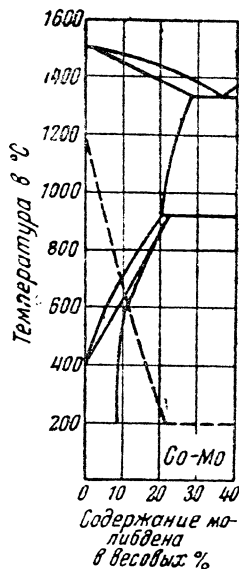
Сплавы никеля с содержанием выше 20% Mo также способны к упрочнению². Эффект этого упрочнения, однако, незначителен.

55. Кобальтовые сплавы

Аналогично обстоит дело и в системах кобальт—вольфрам³ и кобальт—молибден (фиг. 166 и 167)⁴. Здесь, однако, не происходит настоящего выделения, а наблюдается процесс, аналогичный эвтектид-



Фиг. 166. Диаграмма состояния системы кобальт—вольфрам (по Кэстеру и Тонну).



Фиг. 167. Диаграмма состояния системы кобальт—молибден (по Кэстеру и Тонну).

ному распаду углеродистой стали. Закаленная с высокой температуры (1300°) кубическая гранецентрированная γ -фаза приблизительно при 900° медленно переходит в характеризующуюся мартенситной структурой гексагональную решетку, свойственную кобальту (ср. разд. 23). Однако, максимальный эффект упрочнения в сплавах с содержанием больше 2% W или больше 10% Mo наступает быстрее, а именно в течение получаса при 800—900°.

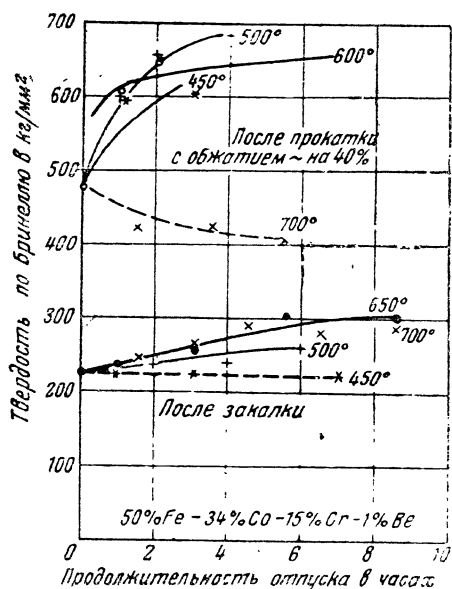
¹ Austin C. R. a. Halliwell G. P., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Techn. Publ., N 430, 1931.

² Köster W. u. Schmidt W., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 8, S. 25—27, 1934/35.

³ Köster W. u. Tonn W., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 296—299, 1932.

⁴ Köster W. u. Tonn W., Z. f. Metallkde, Bd. 24, S. 296—299, 1932.—Sykes W. P., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 21, P. 385—423, 1933, Vol. 22, P. 525—528, 1934.

Большое значение для техники имеют сплавы кобальта, вольфрама и хрома, так как они представляют ценный материал для изготовления режущих инструментов¹. Режущая способность стеллитов (45—50% Со: 25—30% Ст; 15—20% W и 2,5—2,75% С) основывается главным образом на содержащемся в них углероде, который присутствует в сплаве в форме твердых хромо-кобальтовых карбидов². Ввиду большой твердости и трудности обработки стеллиты употребляются только в литом виде. Система кобальт—хром, сходная с системами кобальт—вольфрам и кобальт—молибден, обнаруживает, однако, небольшие различия в отношении растворимости³. Несмотря на это, упрочнение кобаль-



Фиг. 168. Упрочнение сплава железа, кобальта и хрома с добавкой бериллия (по Гессенбруху).

тельно высоких температурах и более пластичная кубическая модификация становится вследствие присадки железа устойчивой и при низких температурах. Прочие присадки в виде хрома, вольфрама, молибдена и железа могут повысить способность кобальтовых сплавов к улучшению. Хорошо обрабатывающиеся и сильно упрочняющиеся после холодной деформации сплавы получают при высоком содержании железа. Сплав кобальта, хрома и железа с 1% Ве, упрочняясь, повышает свою твердость с 200 до 700 кг/мм² (фиг. 168)⁶.

¹ Haynes E., Ind. Engng. Chem. S. 189, 1913.

² Schulz E. H., Z. f. Metallkde, Bd. 16, S. 337—343, 382—590, 1924.—Oertel W. u. Pakulla E., Stahl u. Eisen, Bd. 44, S. 1717—1720, 1924.

³ Wever F. u. Haschimot U., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 11, S. 293—330, 1929.—Wever F. u. Lange W., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 12, S. 353—363, 1930.

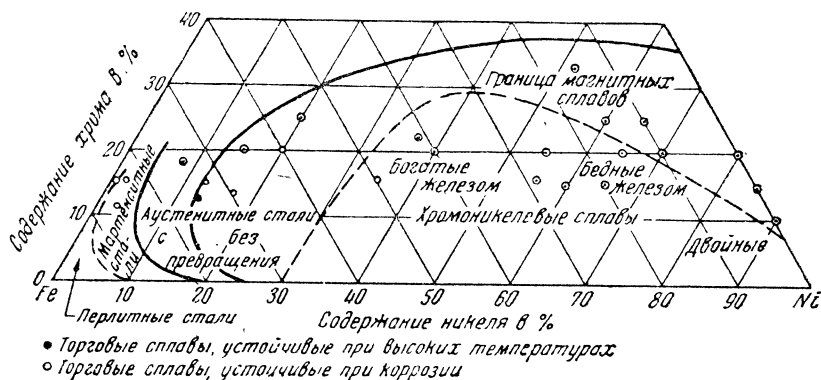
⁴ Köster W., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 22—27, 1933.

⁵ Masing G., Z. f. Metallkde, Bd. 20, S. 19—21, 1928.—Masing G. u. Dahl O., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 8, I, S. 211—219, 1929.

⁶ Hessenbrück W., Festschrift Heraeus-Vakuumschmelze, S. 291—292, Hannau 1933; Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 245—250, 1933.

56. Хромоникелевые сплавы

Хромоникелевые сплавы находят широкое применение вследствие их отличной устойчивости против окисления при высоких температурах. Большое распространение, особенно в качестве элементов сопротивления для производства электронагревательных приборов, имеют



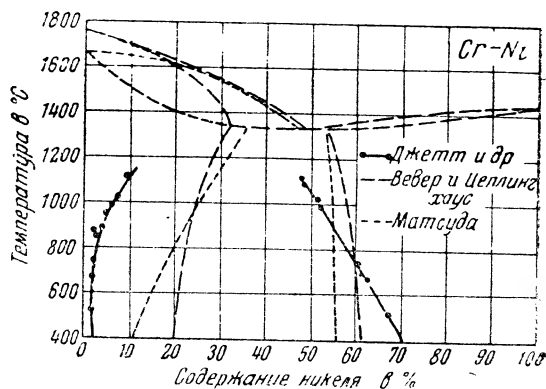
Фиг. 169. Обзор торговых сплавов никеля, хрома и железа и их структура (по Nickel-Handbuch).

две группы сплавов: одна приблизительно с 60% Ni, 15% Cr и 20—25% Fe; другая с 80% Ni и 20% Cr. В той и другой группах присутствуют еще небольшие примеси раскисляющих металлов: марганца и кремния. Из прочих присадок добавляются алюминий, молибден, вольфрам, медь и в некоторых случаях повышенное количество кремния. Сплавы приблизительно того же состава находят применение в качестве материала, особенно устойчивого против коррозии.

Согласно общепринятой тройной диаграмме состояний (фиг. 169) все собственно хромоникелевые сплавы находятся при комнатной температуре в гомогенном состоянии, а именно в состоянии аустенита с кубической гранцентрированной решеткой, свойственной никелю.

Новейшие исследования показали, однако, что в этой системе существуют более сложные взаимоотношения, которыми возможно объяснить наблюдающиеся в них некоторые аномалии свойств.

Прежде всего исследования Джетта (Jette) и его сотрудников доказывают (фиг. 170), что растворимость хрома в никеле (или соответственно в сплаве никель — железо) при комнатной температуре значи-



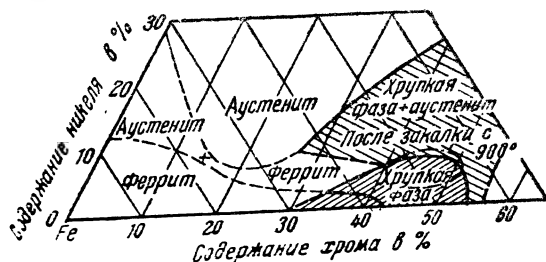
Фиг. 70. Диаграмма состояния системы хром — никель.

тельно меньше, чем это следует из фиг. 169¹. В сплавах никеля с железом в количестве ниже 70% процессы выделения уже вполне возможны.

Далее Бэйн и Гриффитс в сплаве железо — хром с составом FeCr обнаружили превращение в немагнитную модификацию при температуре ниже 900°². Эта модификация делает сплавы, в которых она появляется, твердыми и хрупкими. Область существования соединения FeCr простирается также и внутрь тройной системы никель — хром — железо, где она затем постепенно исчезает (фиг. 171).

Оба процесса затрагивают таким образом области обычных хромо-никелевых сплавов на фиг. 169.

Эти процессы объясняют быть может то обстоятельство, что перегорание хромоникелевых элементов сопротивления основывается по Гессенбруху и Рону всегда на межкристаллитном, а не на общем окислении³. Уже раньше наблюдалось, что богатые хромом сплавы особенно сильно подвержены этому явлению. Малые количества некоторых примесей, вызывающие выделения на границах зерен и загрязне-



Фиг. 171. Области хрупкости в системе железо — хром — никель (по Бэйну и Гриффитсу).

ния окислами, отлагающиеся тоже преимущественно на границах зерен, также стимулируют межкристаллитное окисление. Известно далее, что межкристаллитному окислению грубокристаллический материал подвержен в более сильной степени, чем мелкозернистый.

Железохромовые сплавы с известным содержанием алюминия (например 65% Fe: 30% Cr и 5% Al) находят в последнее время некоторое применение в качестве особенно жаростойкого материала для элементов сопротивления (мегапир, перматерм, канталь, альсихром) (Megapir, Permatherm, Kanthal, Alsichrom)⁴. Они плавятся при температуре около 1500° и могут применяться при нагревах до 1350°.

Укажем, наконец, что фаза, сходная с FeCr, образуется еще в системе железо — ванадий⁵.

¹ Bain E. C. a. Griffiths W. E., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Vol. 75, P. 166—213, 1927.—Wever F. u. Jellinghaus W., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 13, S. 93—108, 143—147, 1931.

² Jette E. R., Nordstrom V. H., Queneau B. a. Foote F., Amer. Inst. min. met. Engr., Techn. Publ., N 522, 1934.

³ Hessenbruch W. u. Rohn W., Festschrift Heraeus-Vakuumschmelze, S. 247—289, Hanau 1933.

⁴ Grunert A., Hessenbruch W. u. Ruf K., Festschrift Heraeus-Vakuumschmelze, S. 169—180, Hanau 1933.—Hoffmann F. u. Schulze A., Physik, Z., Bd. 35, S. 881—884, 1934.

⁵ Wever V. u. Jellinghaus W., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 12, S. 317—322, 1930.

ЖЕЛЕЗО И СТАЛЬ

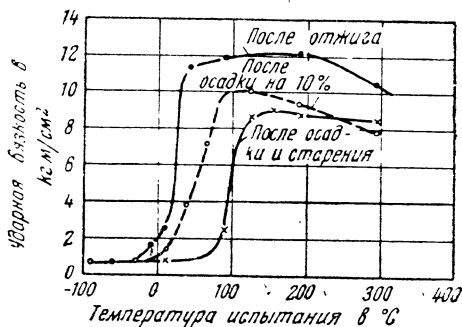
57. Старение технического железа

Обычное техническое железо и мягкая сталь имеют ряд особенностей, которые часто весьма мешают их применению.

Например уже Баушингер¹ и Мартенс² установили, что холоднодеформированная сталь со временем претерпевает некоторые изменения. Эти последние состоят прежде всего в том, что материал с нарушенными наклепом упругими свойствами (снижение констант упругости и сильные явления гистерезиса или эффект Баушингера) снова постепенно возвращаются в нормальное состояние. Для практики особенно важны изменения таких показателей, как предел текучести, сопротивление разрыву, ударная вязкость и т. д. Однако своеобразный характер предела текучести у стали, его уничтожение при растяжении и восстановление при вылежании или отпуске до сих пор еще не исследованы³ достаточно полно.

Повышенное путем наклепа сопротивление разрыву и одновременно сниженные удлинение, сжатие и ударная вязкость изменяются и дальше в том же направлении при вылеживании и отпуске (старении). Особенно вредным оказывается то обстоятельство, что ударная вязкость стали очень быстро уменьшается с понижением температуры (фиг. 172) и что это резкое падение может быть сдвинуто в результате наклепа и старения в сторону температур, несколько превышающих комнатную⁴. Поэтому хрупкость стали, возникающая при старении, очень нежелательна, например при котлостроении.

С повышением температуры скорость старения быстро увеличивается (фиг. 173); начиная с 200° после достижения максимума, снова наступает медленное падение⁵. Этой закономерностью объясняется и так называемая синеломкость стали, состоящая в том, что при-



Фиг. 172. Влияние холодной деформации и старения на вязкость при ударе углеродистой стали (по Кекритцу).

¹ Bauschinger, J., Mitt. Mech.-Techn. Lab., Hft. 13, München 1886.

² Martens A., Materialenkunde für den Maschinenbau I, S. 209, Berlin 1898.

³ Cp. Ludwick P. u. Scheu R., Ber. Werkstoffaussch. Ver. dtsh. Eisenh., N 70, 1925.

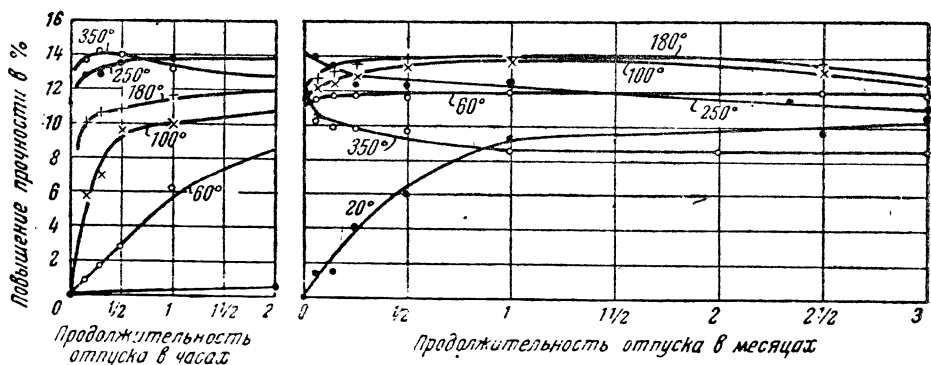
⁴ Cp. Maurer E. u. Mailänder E., Stahl u. Eisen, Bd. 45, S. 409—423, 1925.—Köckritz H. v., Mitt. Ver. Stahlw., Bd. 2, S. 193—222, 1932.

⁵ Fettweis F., Stahl u. Eisen, Bd. 39, S. 1—7, 35—41, 1919 I, Bd. 42, S. 744, 1922.—Körber F. u. Dreyer A., Mitt.-Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforschg., Düsseldorf, Bd. 2, S. 59—87, 1922.—Schulz E. H. u. Püngel W., Werkstoffaussch. Ver. dtsh. Eisenh. N 100, 1927.—Galibourg L., C. R. Acad. Sci., Paris, Vol. 183, P. 993—995, 1930, Vol. 195, P. 1022—1024, 1932, Rev. Metallurg., Vol. 30, P. 96—111, 1933.—Sachs G. u. Stenzel W., Metallwirtsch., Bd. 9, S. 959—965, 1930.—Köster W., u. Tieemann H., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 5, S. 579—586, 1931/32. Köckritz H., Mitt. Ver. Stahlw., Bd. 2, S. 193—222, 1932.—Köster W., Köckritz H. v. u. Schulz E. H., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 6, S. 55—60, 1932/33.—Epstein S., Proc. Amer. Soc. Test. Mat., Bd. 32 II, S. 293—379, 1932.

близительно при 300° сопротивление деформации имеет максимальное значение, а пластичность — минимальное.

Старение стали тем сильнее и наступает тем быстрее, чем больше предварительный наклеп. Изменения могут быть особенно усилены путем многократного наклепа и старения, однако упрочнение в результате старения медленно снижается по мере увеличения наклепа. До сих пор неизвестно ни механической, ни термической обработки, которая могла бы приостановить старение какого-либо сорта стали. Все же у железа с грубозернистым строением, возникшим в результате наклепа и отжига, равно как и у закаленного с высоких температур, ударная вязкость лучше, чем у железа необработанного.

Склонность стали к старению по Кекритцу (Köckritz) и другим авторам в значительной степени зависит от предшествовавшей металлургической обработки¹. Армко-железо и томасовская сталь стареют значительно сильнее, чем мартеновская сталь, а эта последняя быстрее



Фиг. 173. Старение сименсмартеновской стали после наклепа на 50% (по Кекритцу).

хромомедистой стали. Сталь, раскисленная (успокоенная) алюминием, стареет менее, чем неуспокоенная². Особенно большую склонность к старению обнаруживает материал, взятый из зон сильной ликвации³.

Установлено далее, что мягкая сталь упрочняется уже в результате закалки из α -области (ниже температуры превращения)⁴. Эта обработка имеет следствием также явления старения⁵, которые, однако, протекают иначе, чем после холодной деформации⁶. Обычное охлаждение стали также вызывает некоторое старение, которое вредно отзывается, в особенности при употреблении тонкого листового материала⁷. Мартеновская сталь в этом отношении ведет себя, как доказывают Помп и Клейн, благоприятнее, чем томасовская сталь и армко-железо.

¹ Köckritz H., Mitt. Ver. Stahlw., Bd. 2, S. 193—222, 1932. Pomp O. u. Klein O., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 15, S. 295—245, 1933.

² Oertel W. u. Schepers A., Stahl u. Eisen, Bd. 51, S. 710, 1931.

³ Kuntze W., Metallwirtsch., Bd. 8, S. 992—998, 1011—1017, 1929.

⁴ Welter G., Stahl u. Eisen, Bd. 43, S. 1347—1349, 1923.

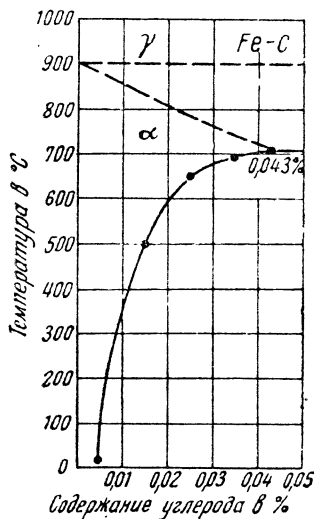
⁵ Köster W., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 2, S. 503—522, 1928/29.

⁶ Sachs W. u. Stenzel W., Metallwirtsch., Bd. 9, S. 959—965, 1930.

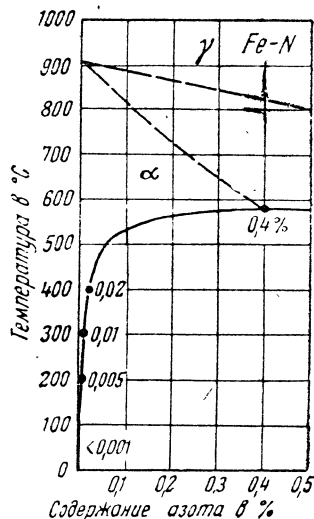
⁷ Dockray T., Met. Progr. Vol. 20, N 4, P. 54—59, 1931. Eisencolb F., Stahl u. Eisen, Bd. 52, S. 357—364, 1932. — Whittemore E. B., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 21, P. 571—576, 1933, Met. Progr., Vol. 22, N 4, P. 50, 1932. — Pomp A. u. Klein O., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld., Bd. 15, S. 205—245, 1933.

Уже Людвик на основе своих исследований над изменениями предела текучести предполагал, что причиной старения являются процессы выделения в стали¹. В подтверждение этого было фактически установлено, что растворимость в железе как углерода², так и азота³ значительно увеличивается с повышением температуры (фиг. 173, 174, 175).

По Мазингу и Кестеру путем закалки железоуглеродистых сплавов приблизительно с 650° можно вызвать значительное упрочнение (фиг. 176), которое, однако, начиная уже с температуры 50° , медленно уменьшается и после 200° практически исчезает⁴. С повышением содержания углерода эффект упрочнения увеличивается вплоть до до-



Фиг. 174. Предел растворимости углерода в α-железе (по Кестеру).



Фиг. 175. Предел растворимости азота в α-железе (по Кестеру).

стижения границы растворимости — около 0,03% (при 680°), а затем с дальнейшим ростом содержания углерода исчезает.

У нитрированного железа путем закалки с 550° и вылеживания

¹ Ludwik P. u. Sjöhe'u R., Ber. Werkstoffaussch. Ver. dtsh. Eisenh. N 70, 1925.

² Köster E., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 2, S. 503—522, 1928/29.

³ Fry A., Stahl u. Eisen, Bd. 43, S. 1271—1279, 1923.—Kruppsche Mh., Bd. 4, S. 137—151, 1923.—Köster W., Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 289—296, 1930.—Meyer O. u. Hobrock R., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 5, S. 254—260, 1931/32. О системе железо-азот см. далее. Eisenhut O. u. Kaupp E., Z. f. Elektrochem., Bd. 36, S. 392—404, 1930.—Lehrer E., Z. f. Elektrochem., Bd. 36, S. 460—473, 1930.—Hägg G., Z. Physik. Chem. Abt. B, Bd. 8, S. 455—474, 1930.

⁴ Masing G. u. Koch L., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 6, S. 202—210, 1927.—Masing G., Arch. f. Eisenhüttenwes. Bd. 2, S. 185—196, 1928/29.—Köster W., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 2, S. 503—522, 1928/29.—Eilender W. u. Wasamuth R., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 3, S. 659—664, 1929/30.—Bates A. A., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 19, P. 449—480, 1931/32.—Eilender W., Fry A. u. Gottwald A., Stahl u. Eisen, Bd. 54, S. 554—564, 1934.—Burns J. L., Amer. Inst. min. met. Engr., Iron, Steel Div., Techn. Publ. N 556, 1934.

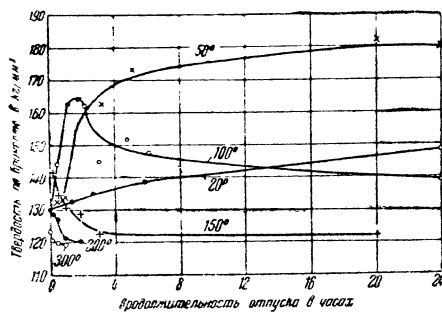
можно достигнуть очень сильного упрочнения¹. Выделение азота в противоположность углероду протекает так вяло, что, даже при медленном охлаждении оно нацело задерживается. При более сильном выделении образуются пластинки соединения Fe_4N , вкрапленные в α -кристаллы².

Вялость выделения азота облегчила возможность установления характера влияния небольших количеств азота на обычное железо³. При этом оказалось, что причиной ухудшения магнитных свойств (увеличение коэрцитивной силы) мягкой стали при употреблении (магнитное старение) являются выделения нитридов. Более обильное их появление при отпуске в местах, подвергавшихся холодной деформации, приводит к тому, что эти места при воздействии кислот сильно чернеют.

Присутствие нитридных выделений является, следовательно, внутренней причиной образования силовых фигур, выявляемых при травлении по методу Фри⁴.

Опыты Эйлендера, Фри и Готвальда показали, что вводя присадки к железу, связывающие углерод или азот, можно помешать выделению последних со всеми вытекающими отсюда последствиями⁵. Например стали с 0,05—0,07% C становятся нечувствительными к старению в отношении углерода при введении всего лишь 0,25% Ti или

Фиг. 176. Упрочнение стали с 0,07% C после закалки в 680° (по Кестеру).



0,8% V, а стали с 0,3% N также перестают стареть при введении 0,3% Al, Zr или Ti. Как того и следует ожидать, очень чистое, плавленное в вакууме железо практически не испытывает никаких изменений свойств в результате закалки и отпуска.

Между явлениями старения, вызываемыми закалкой, и теми же явлениями, возникающими в результате холодной деформации, пока не удалось установить взаимной связи. Старение при наклепе не вызывает каких-либо изменений магнитных свойств⁶ в противоположность старению после закалки. Старение в результате наклепа вызывается, повидимому, еще другим, до сих пор не определенным спутником же-

¹ Dean R. S., Day R. O. a. Gregg J. L., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div., P. 447—453, 1929.—Köster W., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 3, S. 553—558, 1929/30; Met. & Alloys, Vol. 1, P. 571—575, 1930.—Eilender W. u. Wasmuth R., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 3, S. 659—664, 1929.—Eilender W. Fry A. u. Gottwald A., Stahl u. Eisen, Bd. 54, S. 554—564, 1934.—Burns J. L. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div. Techn. Publ. N 556, 1934.

² Mehl R. F., Barrett Ch. S. a. Jerabek H. S., Amer. Inst. min. met. Engr., Techn. Publ. N 539, 1934.

³ Köster W., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 3, S. 637—648, 649—658, 1929/30, Bd. 4, S. 145—150, 289—294, 1930/31; Stahl u. Eisen, Bd. 50, S. 629—631, 1930; Z. f. Metallkde, Bd. 22, S. 289—296, 1930.

⁴ Fry A., Kruppsche Mh. Bd. 2, S. 117—126, 1921.

⁵ Eilender W., Fry A. u. Gottwald, Stahl u. Eisen, Bd. 54, S. 554—564, 1934.—Köster W., Stahl u. Eisen, Bd. 54, S. 680—681, 1934.

⁶ Mauer E., Kruppsche Mh., Bd. 4, S. 168, 1923.—Köster W., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 4, S. 289—294, 1930/31.

леза, быть может кислородом¹, однако процессы выделения, связанные с содержанием кислорода в железе, до сих пор не были обнаружены².

Процессы выделения обнаруживаются в присутствии еще одного элемента, сопутствующего железу, — фосфора, однако лишь при большем его содержании, чем встречаемое на практике (1—3%)³.

Другое вредное явление, встречающееся у малолегированных сталей, а именно хрупкость при отпуске (Anlassprödigkeit) связано с выделениями карбидов⁴. Некоторые стали становятся хрупкими вследствие медленного охлаждения после улучшения (отпуск приблизительно при 650°), что определяется при испытании на удар. Гудремон и Шрадер, однако, установили, что длительный отпуск вообще вызывает появление хрупкости. В чувствительных сталях хрупкость возникает при отпуске примерно на 500°, в менее чувствительных — лишь при более высоких температурах⁵.

58. Превращения в двойных железных системах

Превращения железа, связанные с изменениями решетки: переходы кубической пространственнотцентрированной модификации δ в кубическую гранецентрированную модификацию γ (1401°) и далее снова в кубическую пространственнотцентрированную модификацию α (β) (906°) имеют подчиненное значение для свойств технически чистого железа (см. разд. 23).

У сплавов железа с другими металлами влияние превращений зависит от того, как они изменяются от действия легирующих примесей. Работы Вефера показали, что имеется ограниченное количество форм диаграмм состояния⁶. По его исследованиям существуют две группы двойных систем. При этом, согласно фиг. 177—180, присадка растворяется сильнее в γ -железе, чем в α -железе, или, наоборот, в α -железе она растворяется сильнее, чем в γ -железе. Соответственно этому возникают системы с расширенным или суженным полем γ . Каждая из этих групп содержит еще особый случай: к первой группе относится случай открытого поля γ (фиг. 177), где область твердого раствора спускается до комнатной температуры, а ко второй группе принадлежит случай замкнутого поля γ .

¹ Cp. Pfeil L. B., J. Iron, Steel Inst., Vol. 118, P. 167—194, 1928.—Köckritz H. Mitt. Ver. Stahlw., Bd. 2, S. 193—222, 1932.

² Eilender W., Fry A. u. Gottwald A., Stahl u. Eisen, Bd. 54, S. 554—564, 1934.—Reschka L., Mitt. Ver. Stahlw., Bd. 3, S. 1—18, 1932. В более новом исследовании Schmidt G. Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 8, S. 263—267, 1934/35, указывает, однако, что старение при наклепе наступает лишь в железе, обогащенном кислородом или серой.

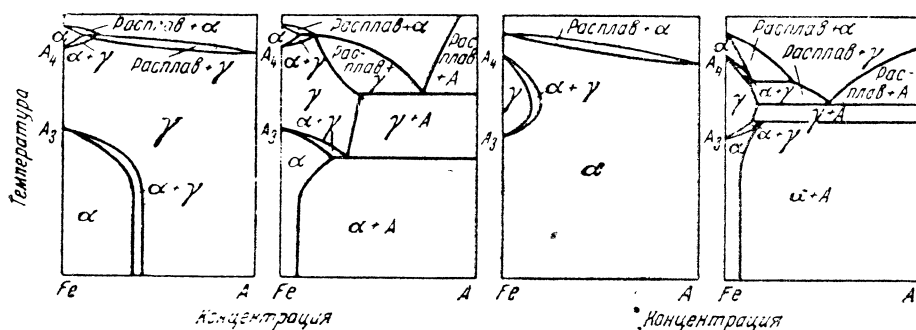
³ Haughton I. L., J. Iron Steel Inst., Vol. 115, P. 417—422, 1927.—Vogel R., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 3, S. 369—381, 1928/29.—Hägg G., Z. f. physik. Chem. Abt. B, Bd. 8, S. 455—474, 1930.—Köster W., Arch. für Eisenhüttenwes., Bd. 4, S. 609—611, 1930/31.—Mehl R. F., Barrett Ch. S. a. Jerabek H. S., Amer. Inst. min. met. Engr., Techn. Publ. N 539, 1934.

⁴ Cp. Guillet L. e. Ballay M., Rev. Metallurg., Vol. 23, P. 507—520, 605—617, 1926.

⁵ Houdremont E. u. Schrader H., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 49—59, 1933/34.—Houdremont E., Bennek H., u. Schrader H., Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div., Techn. Publ. N 585, 1934.

⁶ Wever F., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforschg., Düsseld., Bd. 13, S. 183—186, 1931.

(Фиг. 179), где обе области δ - и α -фаз объединяются в общую область твердого раствора.



Фиг. 177. Открытое γ -поле.

Фиг. 178. Расширенное γ -поле.

Фиг. 179. Замкнутое γ -поле

Фиг. 180. Суженное γ -поле

Фиг. 177—180. Основные формы диаграмм состояния железных сплавов (по Веферу или Кестеру и Тонну).

Фиг. 181 показывает влияние различных элементов в этом отношении. Судя по таблице, открытое поле γ образуют главным образом кубические гранецентрированные и стоящие близко к γ -железу эле-

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
I	1H									2He
II	3Li ▲	4Be ●		5B ○	6C □	7N □	8O ●	9F ●		10Ne ●
III	11Na ▲	12Mg ▲		13Al ●	14Si ●	15P ●	16S ○	17Cl ●		18Ar ●
IV	19K ▲	20Ca ▲	21Sc	22Ti ●	23V ●	24Cr ●	25Mn ■	26Fe ■	27Co ■	28Ni ■
	29Cu □	30Zn □	31Ga	32Ge ●	33As ●	34Se ●	35Br ■	36Kr ■		
V	37Rb ▲	38Sr ▲	39Y	40Zr ○	41Nb ●	42Mo ●	43Tc ■	44Ru ■	45Rh ■	46Pd ■
	47Ag ▲	48Cd ▲	49In	50Sn ●	51Sb ●	52Te ■	53I ■	54Xe ■		56X ■
VI	53Cs ▲	54Ba ▲	55La ○	56Ce ●	57Pr ●	58Nd ●	59Pm ■	60Sm ■	61Eu ■	62Gd ■
	63Tb □	64Dy ▲	65Ho ▲	66Er ▲	67Tm ▲	68Yb ▲	69Lu ■	70Hf ■	71Ta ■	72W ■
VII	73Re ■	74Os ■	75Ir ■	76Pt ■	77Au ■	78Hg ■	79Tl ■	80Pb ■	81Bi ■	82Po ■

Фиг. 181. Влияние различных элементов на области твердого раствора с железом (по Веферу).

■ Группа 1 — открытое γ -поле; □ группа 2 — расширенное γ -поле; ● группа 3 — замкнутое γ -поле; ○ группа 4 — суженное γ -поле; ▲ нерастворимые в железе элементы; без знака — до сих пор неисследованные элементы.

менты, а замкнутое поле γ образуется элементами кубическими пространственноцентрированными.

В системах с суженным и замкнутым полем γ -превращение имеет небольшое техническое значение. Влияние термической обработки та-

ких сплавов на их свойства до сих пор интересовало немногих. Тем не менее известно, что уже чистое железо после закалки из γ -области имеет иную структуру, чем после медленного охлаждения (ср. разд. 23). У железобольфрамных сплавов с 3—6% W даже после закалки из γ - или $\alpha + \gamma$ -области, несмотря на происшедшее превращение еще различима структура, свойственная этой области; вследствие быстрого превращения наступает заметное упрочнение¹.

Большое техническое значение имеет превращение в системах с открытым полем γ . Вследствие быстрого снижения температуры превращения при больших количествах примесей, особенно никеля и марганца, превращение в таких сплавах происходит очень вяло. Можно думать, что обычное, соответствующее определенной температуре превращение, которое связано с равновесием между твердыми растворами различных концентраций, в этих системах исчезает (см. разд. 28). На его место вступает превращение, связанное с сильным гистерезисом (ср. фиг. 186); т. е. при охлаждении γ -фаза превращается в α -фазу при значительно более низкой температуре, чем α -фаза и в γ -фазу при нагреве. Известное исключение представляет система железо — кобальт. Здесь температура превращения сначала растет с увеличением содержания кобальта и лишь затем резко падает. В результате явлений гистерезиса, повидимому, не происходит. Хром вызывает замыкание поля γ . Небольшие присадки хрома снижают температуру превращения, следствием чего является значительное усиление гистерезиса.

В системах с расширенным полем γ имеются еще два особых случая, которые не отражаются на диаграмме состояния, а зависят от природы решетки α -твердого раствора или величины атомов присадки. Нормальные металлические атомы, например атомы меди, переходят в γ -твердый раствор, становясь на место атомов железа. Практически важных изменений, вызванных превращением, в таких системах не обнаружено. Атомы малого размера, как например атомы углерода и азота, внедряются в кубическую гранцентрированную решетку γ -железа, заполняя свободные места и не вытесняя атомов железа². С этим связаны чрезвычайно своеобразные и сложные явления, происходящие при превращении в углеродистых сталях (ср. разд. 60). При превращении такие атомы вызывают искажения в решетке, так как занимают свободные места в решетке. С другой стороны, они очень подвижны вследствие своей незначительной величины и слабости их связи с решеткой. Поэтому процессы выделения, вызываемые углеродом и азотом, происходят при температурах, которые для диффузионных процессов в стали являются слишком низкими (ср. предыд. раздел).

59. Превращения в тройных железных системах

По Кестеру и Тонну в тройных железных системах могут встретиться три основных случая³.

Во-первых, в систему могут входить два вещества с однородной

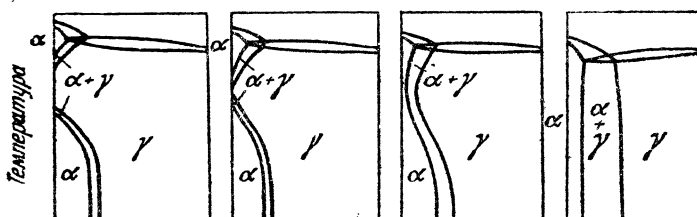
¹ Sykes W. P., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div. N 307—312, 1931.

² Scheil E., Z. f. anorg. allg. Chem. Bd. 211, S. 249—256, 1933.

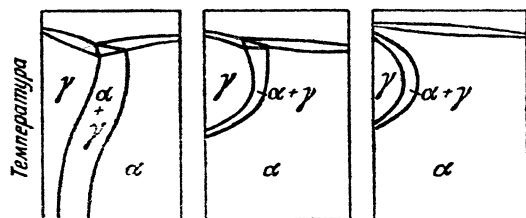
³ Köster W. u. Tonn W., Arch. f. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 193—200, 1933/34.

диаграммой состояния, например с расширенным (открытым) или суженным (замкнутым) полем γ . Оба эти случая не представляют каких-нибудь особых отклонений от случая двойных систем. Замкнутое поле γ имеют системы железо—алюминий—кремний и железо—хром—молибден¹. Открытое поле γ имеют системы железо—кобальт—никель² и железо—кобальт—марганец³. Эти сплавы, так же как и сплавы двойных систем, характеризуются явлениями гистерезиса.

Во-вторых, часто возникают технически интересные сплавы, если соединяются две двойные системы с открытым и расширенным полем γ .



Фиг. 182. Разрезы параллельно системе с открытым полем.



Фиг. 183. Разрезы параллельно системе с замкнутым полем.

Фиг. 182—183. Переход от открытого к замкнутому γ -полю в тройной железной системе (по Кэстеру и Тонну).

Важнейшую систему с расширенным полем γ образуют железоуглеродистые сплавы. Их эвтектоидный распад (перлитное равновесие) продолжается по мере охлаждения в области тройного поля и вплоть до комнатных температур. Это имеет место при системах: железо—углерод—кобальт⁴, железо—углерод—никель⁵ и железо—углерод—марганец⁶.

Сплавы железа, углерода и меди объединяют две системы с рас-

¹ Wever F. u. Heinzl A., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld. Bd. 13, S. 193—197, 1931.

² Kase T., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 16, P. 491—513, 1927.

³ Köster W. u. Schmidt W., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 121—126, 1933/34.

⁴ Vogel R. u. Sundermann W., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 6, S. 35—38, 1932/33.

⁵ Kase T., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 14, P. 174—217, 1925.

⁶ Bain E. C., Davenport E. S. a. Waring W. S. N., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div., P. 228—256, 1932.

ширенным полем γ^1 ; то же происходит и в системе железо — углерод — азот.

Большой технический интерес представляет третий основной случай — комбинация ряда сплавов с расширенным (открытым) и другого ряда с суженным (замкнутым) полем γ . Фиг. 182 и 183 иллюстрируют основные виды разрезов подобной системы². Такой случай (открытое поле — закрытое поле) осуществляется в системах: железо — никель — хром³, железо — кобальт — хром⁴, железо — никель — вольфрам⁵, железо — кобальт — вольфрам⁶, железо — кобальт — молибден⁷, железо — никель — алюминий⁸ и железо — кобальт — алюминий⁹. Это имеет также место в большинстве железоуглеродистых сплавов с добавкой алюминия¹⁰, ванадия¹¹, кремния¹², фосфора¹³, хрома¹⁴, вольфрама¹⁵ и молибдена¹⁶. Комбинация: расширенное поле — суженное поле встречается, наконец, в системе железо — углерод — бор¹⁷.

Следует отметить еще известное влияние, оказываемое примесями на явления гистерезиса в двойных системах. Присадка алюминия в небольшом количестве совершенно уничтожает гистерезис железоникелевых сплавов¹⁸. Наоборот, присадка хрома очень усиливает слабый гистерезис железокобальтовых сплавов¹⁹. Как правило, гистерезис уменьшается теми присадками, которые значительно повышают температуру превращения и, наоборот, увеличивается присадками, снижающими температуру превращения.

В сплавах ферромагнитных металлов встречаются некоторые примечательные фазы, бросающие новый свет на сходство этих металлов и происходящих в них превращений. В системе железо — марганец γ -твердый раствор с 12—20% Mn превращается при низких температурах в гексагональную ϵ -фазу. Судя по исследованиям, проведенным со сплавами железа, марганца и кобальта, эта ϵ -фаза в своей основе

¹ Ishiwaru T., Ionekura T. a. Ishigaki T., Sci. Rep. Tôhoku Univ. Vol. 15, S. 81—114, 1926.

² Scheil E. Mitt. Ver. Stahlw., Bd. 1, S. 1—12, 1928.

³ Wever F. u. Jellinghaus W., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf., Bd. 13, S. 93—108, 1931.

⁴ Köster W., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 6, S. 113—116, 1932/33.

⁵ Vogel R. u. Winkler K., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 6, S. 165—172, 1932/33.

⁶ Köster W. u. Tonn W., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 5, S. 431—440, 1931/32.

⁷ Köster W. u. Tonn W., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 5, S. 627—630, 1931/32.

⁸ Köster W., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 257—262, 1933/34.

⁹ Köster W., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 263/264, 1933/34.

¹⁰ Keil O. u. Jungwirth O., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 4, S. 221—224, 1930/31.

¹¹ Oga M., Sci Rep. Tôhoku Univ., Vol. 19, P. 449—472, 1930; cp. Stahl u. Eisen, Bd. 51, S. 147, 1931.

¹² Satô T., Rechn. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 9, P. 52—103, 1930; cp. Stahl u. Eisen, Bd. 51, S. 1291—1292, 1931.

¹³ Vogel R., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 3, S. 369—381, 1929/30.

¹⁴ Murakami T., Oka K. a. Nishigori S., Techn. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 9, P. 59—99, 1930; cp. Stahl u. Eisen, Bd. 51, S. 1234—1235, 1931.

¹⁵ Takeda S., Techn. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 9, P. 483—514, 627—664, 1930.

¹⁶ Takei T., Kinzoku no Kenkyu, Vol. 9, P. 97—124, 142—173, 1932.

¹⁷ Köster W., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 257—262, 1933/34.

¹⁸ Köster W., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 6, S. 113—116, 1932/33.

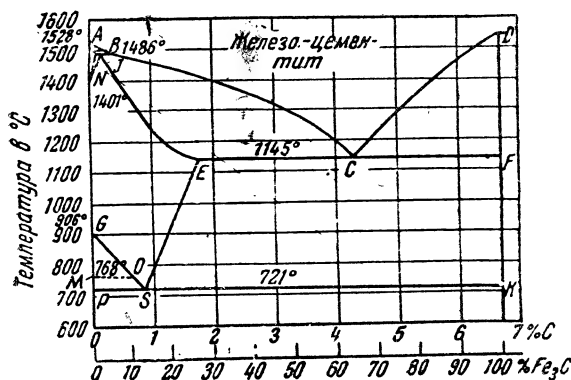
¹⁹ Schmidt W., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 3, S. 293—300, 1929.—Öhman E., Z. f. phys. Chem. Abt. B, Bd. 8, S. 81—110, 1930.—Scott H., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div., S. 284—306, 1931.—Gensamer M., Eckel J. F. a. Walters F. M., Trans. Amer. Stl. Treat., Vol. 19, P. 599—607, 1931/32.

сходна с гексагональной модификацией кобальта, и область ее существования далеко простирается в тройную область¹. ϵ -фаза кобальта в системе железо — кобальт — хром имеет обширную область существования². Никель и кобальт, кристаллизующиеся главным образом в кубической гранецентрированной γ -решетке, дают с алюминием фазы с кубической пространственноцентрированной решеткой (NiAl, CoAl), которые обнаруживают полную взаимную растворимость с α -железом³.

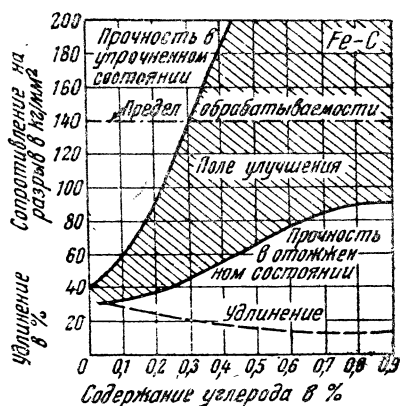
60. Углеродистые стали⁴

Поведение большинства сталей определяется в первую очередь содержанием в них углерода, и основные принципы термической обработки нелегированной углеродистой стали могут быть с незначительными изменениями перенесены на малолегированные специальные стали.

Обработка углеродистой стали разных назначений показана в основных чертах на диаграмме состояний (фиг. 184). При темпера-



Фиг. 184. Часть диаграммы состояния системы железо — углерод.



Фиг. 185. Механические свойства углеродистой стали (по Werkstoff — Handbuch).

турах выше линии GSE сталь находится в γ -состоянии (аустенит); углерод растворен. Вдоль линии GS начинается при медленном охлаждении выделение бедного углеродом α -железа (феррит), причем состав аустенита сдвигается в сторону S . При достижении температуры 720° начинается эвтектидный распад аустенита в перлит, т. е. мелкозернистую, часто полосчатого строения смесь феррита и карбида железа (цементита). При содержании углерода выше 0.9% превращение протекает в основном аналогично сказанному, с той лишь разницей, что вначале вместо феррита выделяется цементит.

Для того чтобы правильно отжечь сталь, ее медленно доводят до

¹ Bain E. C. Davenport W. S. a. Waring W. S. N. Trans. Amer. Inst. min. met. Engr. Iron, Steel Div., P. 228—256, 1932.—Köster W. u. Schmidt W., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 121—126, 1933/34.

² Köster W., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 6, S. 113—116, 1932/33.

³ Köster W., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 257—262, 263—264, 1933/34.

⁴ Cp. Werkstoff-Handbuch Stahl u. Eisen.

температуры, лежащей на 30—60° выше линии GSE (верхняя критическая точка) и затем охлаждают ее в спокойном воздухе (нормализация). Дважды происходящий при этом процесс превращения уничтожает предварительную обработку в такой полной мере, какая недостижима ни в каком другом сплаве. Первоначальные зерна феррита разрушаются; карбид переходит в твердый раствор и снова выделяется в полосчатой форме (пластинчатый перлит). Температура отжига для сталей с 0,7—1,1% С должна выбираться немного более высокой (800—900°). Средние свойства, полученные при подобной обработке углеродистых сталей, показаны на фиг. 185. При более быстром охлаждении зерно становится мельче. После холодной деформации отжиг производится обычно в α -области приблизительно при 600—650°. В мягких сталях (приблизительно до 0,2% С) после небольшого наклепа, особенно при повышенных температурах отжига, могут образовываться крупные кристаллы. Разрушение этих последних путем отжига при температурах выше верхней критической точки часто бывает невозможным из-за пережога (Zundern) и слипания (Kleben) отжигаемого материала.

Свойства стали могут быть изменены термической обработкой тем сильнее, чем выше содержание в ней углерода (фиг. 185). Максимальная твердость достигается тем, что доэвтектоидные стали сначала отжигают в целях растворения перлита приблизительно на 50° выше линии CS (точка A_3 на фиг. 184), а заэвтектоидные на 50° выше линии SK (точка A_1), а затем закалывают при охлаждении в холодной воде. Такой обработки обычно бывает достаточно для инструментальных сталей. Точные исследования показали, что для перехода в закаленное состояние каждая сталь должна охлаждаться с особой, необходимой для нее, критической скоростью. Для углеродистой стали такой скоростью является приблизительно 100—120° в секунду. Сталь путем закалки переводится в очень своеобразное мартенситное состояние. Как показали исследования, которые были подробно описаны в разд. 29, железо в закаленных сталях присутствует обычно в особой форме, которой присуща тетрагональная промежуточная, лишь немного отличающаяся от α -железа решетка, большей частью еще содержащая углерод. Достаточно, однако, небольшого повышения температуры, чтобы углерод был вытеснен из пространственной решетки при переходе ее в кубическую форму α . Свойства стали при этом изменяются незначительно, поэтому выражение мартенсит употребляется обычно для обозначения закаленного состояния вообще, без учета внутреннего строения закаленной стали. С точки зрения микроструктуры мартенсит состоит из кристаллов аустенита, которые распались на многочисленные, внедренные друг в друга или соприкасающиеся системы пластинок (ср. разд. 29). Это связано с тем, что при мартенситном превращении аустенит распадается на различные кристаллы строго согласно кристаллогеометрическим законам.

В углеродистой стали с низким содержанием углерода аустенит не может быть фиксирован даже путем очень резкой закалки. При быстром охлаждении в пределах температур до 400° превращение еще не наступает, но ниже этого предела (мартенситная точка) начинается непрерывно прогрессирующий переход аустенита в мартенсит. При комнатной температуре в сталях с малым содержанием углерода аустенит целиком переходит в мартенсит. С повышением содержания углерода мартенситная точка снижается до низких температур, и таким образом

при комнатной температуре сохраняется все большая доля аустенита¹. Часто, особенно при легированных сталях, термическую обработку дополняют отпускком. Такое улучшение вызывает растущее с температурой отпуска повышение пластичности за счет твердости и сопротивления разрыву. Строительные стали улучшаются таким способом до 750° и выше, благодаря чему они получают значительно лучшие свойства, чем при обычной нормализации. Это объясняется тем, что сталь в результате улучшения приобретает совершенно иную структуру, чем при нормализации.

Очень мелкие α -кристаллики в мартенсите не обладают способностью к росту, а лишь теряют с увеличивающейся температурой отпуска свою твердость. Углерод при этом, начиная с температуры приблизительно 300°, переходит в цементит, который, проходя стадию очень тонкозернистой структуры (троостит), медленно и постепенно становится все грубее, пока не превращается в округлые кристаллики (зернистый перлит).

В легированных сталях присадки вызывают различные изменения. Примеси различных металлов по-разному влияют на температуры превращения в стали, частично повышая, а частично снижая их. Металлы, снижающие точку превращения (Ni и Mn) даже в углеродистой стали, особенно сильно увеличивают разницу в высоте точки превращения при охлаждении (*Ar*) и нагреве (*Ac*), наблюдаемую при нормальных условиях отжига. Содержание углерода, соответствующее перлитной точке, изменяется в зависимости от количества Ni или Mn. Правильные условия отжига и закалки обычно определяются у легированных сталей путем испытаний на излом по виду поверхности последнего.

Большинство присадок, вводимых в небольших количествах (Mn, Ni, Cr, Si, Al, и W), тормозят всякую реакцию, в особенности процессы превращения². Для закалки это имеет то значение, что образование мартенсита наступает уже при соответственно малых скоростях охлаждения. В то время как в массивной детали из углеродистой стали скорость охлаждения, необходимая для образования мартенсита, достигается только в поверхностных слоях, присадки, введенные в сплав в достаточном количестве, облегчают возможность сквозной закалки (*Durchhärtung*). Поэтому в качестве закаливающей среды для легированных сталей обычно бывает достаточно применять масло. Иногда употребляется и горячая вода. Высоколегированные быстрорежущие стали закаливаются уже в масле, сале (*Talg*), керосине или даже струе воздуха. Для воздушнозакаливаемых сталей, стоящих близко к сталям мартенситным (ср. след. раздел), во многих случаях достаточно обычного охлаждения на воздухе. Никель и марганец, введенные в боль-

¹ Cp. Sato T. Techn. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 8. P. 27—52, 1928.—Gebhard K., Hanemann H. u. Schrader A., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 2, S. 763—771, 1928/29.—Wever F. u. Engel N., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, Bd. 12, S. 93—114, 1930.—Davenport E. S. a. Bain E. C., Trans. Amer. inst. min. met. Engr., Iron Steel Div., P. 117—144, 1930.—Engel N. Ingenirvidenskabelige Skrifter, Kopenhagen (A), N31, 1931.—Upton G. B., Trans. Amer. Soc. Met., Vol. 22, P. 690—727, 1934.

² Cp. Bain E. C., trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 20, P. 385—428, 1932; Trans. Amer. inst. min. met. Engr., Iron Steel Div., P. 13—46, 1932; Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 41—47, 1933/34.—Wever F. u. Jellinghaus W., Mitt. Kais. Wilh. Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, Bd. 14, S. 105—118, 1932.—Jellinghaus W., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf, Bd. 15, S. 15—20, 1933.—Esser H., Eiler W. u. Majert H., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 367—370, 1933/34.

ших количествах, даже полностью задерживают распад аустенита, как это будет подробнее показано в следующем разделе.

Закалка стали, особенно в воде, связана с возникновением чрезвычайно высоких внутренних напряжений, часто приводящих к образованию трещин. Путем постепенного высверливания, при точном измерении возникающих при этом деформаций, можно детально определить наличие и распределение напряжений в закаленных прутках, если они еще способны к обработке¹. Напряжения в стали частично являются чистыми термическими напряжениями, возникающими при быстром охлаждении в каждом металле вследствие неравномерного сжатия, частично же они вызываются увеличением объема, наступающим при аустенитно-мартенситном превращении. Охлаждение из области высоких температур вызывает поэтому значительные напряжения, растущие с температурой закалки и эффективностью закалочной среды. Величина и распределение внутренних напряжений мало зависят от механических свойств стали.

По опытам Бюлера и Шейля с железоникелевыми сплавами, закалочные напряжения определяются в основном температурой превращения и его более или менее полным завершением². Закалочные напряжения и соответственно склонность к растрескиванию могут быть снижены путем соблюдения особых условий закалки и применения ряда вспомогательных средств, которые должны быть подобраны в соответствии с условиями и характером превращения³.

Для достижения хорошей твердости сталь должна очень быстро проходить область перлитного превращения, т. е. область приблизительно до 400°. Напротив, для уменьшения закалочных напряжений охлаждение должно проходить мартенситную ступень 300—200°, смотря по содержанию углерода, по возможности медленно. Такая прерывистая или ступенчатая закалка применялась уже до того, как названные зависимости были тщательно изучены на соответствующих чувствительных сталях⁴.

61. Никелевые стали⁵

Среди металлов, добавляемых к железу, особое значение имеют те, которые расширяют область существования аустенита и уменьшают скорость превращения γ -железа в α -железо. Такими металлами

¹ Sachs G. Metallwirtsch., Bd. 8, S. 343—347, 1929.—Bühler H., Mitt. Ver. Stahlw., Bd. 2, S. 149—192, 1931.—Bühler H., H. Buchholtz H. u. Schulz E. H. Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 5, S. 413—418, 1931/32.—Buchholtz H. u. Bühler H. Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 5, S. 247—251, 1931/32; Bd. 6, S. 335—340, 1932/33.—Bühler H. u. Scheil E., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 6, S. 283—288, 350—363, 1932/33; Bd. 7, S. 359—363, 1933/34; Cp. Kirchberg G., Forsch. Arb. VDI, Heft 357, Z. VDI, Bd. 77, S. 732, 1933.

Kirchberg G., Forsch.—Arb. VDI, Heft 357, Z. VDI, Bd. 77, S. 732, 1933.

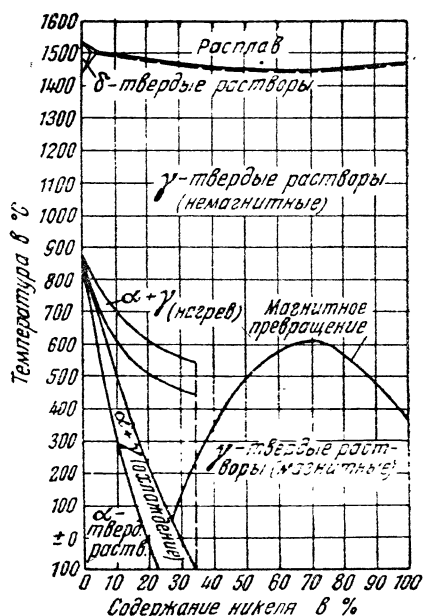
² Bühler u. Scheil E., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 6, S. 283—288, 359—363, 1932/33.

³ Engel N. Ingeniørvidenskabely Skrifter (A), N 31, 1931.—Wever F., Arch. Eisenhüttenwes., B1. 5, S. 367—376, 1931/32.—Bühler H. u. Scheil E., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 359—363, 1933/34.—Haufe W., Prakt. T. Z., Metallkde. Bd. 44, S. 335—338, 378—380, 1934.

⁴ Haufe W., T. Z. Prakt. Metallb., Bd. 44, S. 335—338, 378—380, 1934.—Cp. Reiser F. u. Rapatz F., Das Härten des Stahls, 8 Aufl. S. 56, Leipzig 1932.

⁵ Cp. Nickel-Nandbuch, Teile: Nickelstähle, Nickel-Eisen.

являются в первую очередь марганец и никель. При снижении точки перехода $\alpha - \gamma$, показанном на фиг. 186 для никеля, это превращение или, что то же, превращение перлита в углеродистых сталях (см. разд. 28) становится все более вялым. В случае малолегированных сталей это обстоятельство позволяет работать со значительно меньшими скоростями охлаждения, чем при нелегированных углеродистых сталях, благодаря чему легче управлять всем процессом термической обработки в целом (перлитные стали). В более высоколегированных сталях превращения могут быть совершенно приостановлены (аустенитные стали). Между этими двумя видами сталей имеется третий, в котором превращение всегда ведет к образованию мартенситной структуры. Такие стали не нашли себе практического применения вследствие их высокой твердости, хрупкости и плохой обрабатываемости. Распределение никелевых сталей по этим трем видам показывает фиг. 187; то же в отношении марганцевых сталей дает фиг. 188.



Фиг. 186. Диаграмма состояния системы железо—никель (по Мерика).

с 0,1—0,17% С находят применение в качестве цементируемых; с 0,2—0,4% С — в качестве термически обрабатываемых, а с содержанием до 0,9% С — в качестве инструментальных.

С увеличением содержания никеля превращение в системе железо—никель характеризуется сильным гистерезисом¹. Поэтому в последнее время эту часть диаграммы состояния обычно изображают двумя областями превращения, одной для охлаждения (Ar), другой для нагрева (Ac) (фиг. 186)². Для углеродистых сталей это относится к перлитному превращению A_1 ; на диаграмме состояний сюда присоеди-

нение всегда ведет к образованию мартенситной структуры. Такие стали не нашли себе практического применения вследствие их высокой твердости, хрупкости и плохой обрабатываемости. Распределение никелевых сталей по этим трем видам показывает фиг. 187; то же в отношении марганцевых сталей дает фиг. 188.

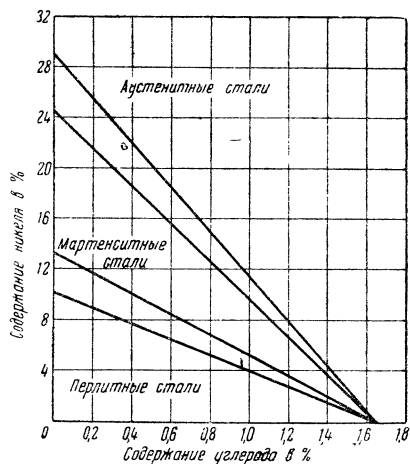
Из двух металлов, добавляемых к стали, никеля и марганца, никель является более важным, так как действует гораздо благоприятнее как в химическом, так и в механическом отношении. Стали с содержанием до 5% Ni принципиально не отличаются от углеродистых. Однако никель вызывает значительное улучшение механических свойств, которые могут быть еще более повышены при введении других присадок, особенно хрома, а для инструментальной стали до 2% Mo, до 10% W, до 0,2% V и т. д. Из этой группы стали

¹ Honda K. a. Takagi H., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 6, P. 321—340, 1918.—Gossels G., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 182, S. 19—27, 1929.—Gürtler W. u. Anastssiades L., Z. f. Metallkde, Bd. 23, S. 189—190, 1931.—Hjemenz H., Festschrift Heraeus-Vakuumschmelze, S. 69—79, Hanau 1930.

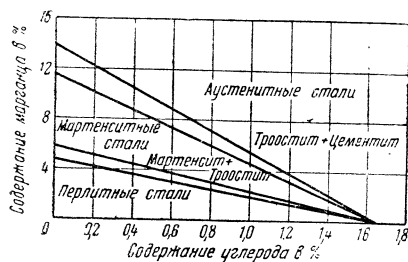
² Hanson D. u. Hanson H. E., I. Iron Steel Inst., Vol. 102, P. 39—60, 1929.—Hanson D. a. Freemann J. R., J. Iron Steel Inst., Vol. 197, P. 301—314, 1923.—Honda K. a. Miura S., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 16, P. 745—753, 1927.—Merica P. D., Trans. Amer. Soc. Steel Treat., Vol. 15, P. 881—884, 1929.

няется еще точка выделения A_3^1 . Фиг. 186 показывает, что приблизительно в пределах 28—35% Ni (в присутствии углерода и при более низком содержании никеля) лежит узкая область, где γ — α -превращение происходит только после охлаждения ниже комнатной температуры².

Соответствующие линии на фиг. 186 несомненно не являются линиями, разграничивающими равновесные состояния. Правда, назван-



Фиг. 187. Классификация никелевых сталей (по Гийе).



Фиг. 188. Классификация марганцевых сталей (по Гийе).

ное превращение подобно мартенситному превращению по существу не зависит от скорости охлаждения³, однако в никелевых сталях, которые при комнатной температуре еще не достигли линии превращения, оно может быть вызвано холодной деформацией⁴. Это имеет место при таких сплавах, превращение которых, как например в аустенитных хромоникелевых сталях, не может быть вызвано простым охлаждением даже до температуры жидкого воздуха⁵.

В высоколегированных никелевых сталях при превращении γ — α всегда возникает мартенситная структура. Рентгенографическое исследование показывает, что переход γ -решетки в α -решетку происходит⁶ в этом случае аналогично переходу в углеродистой стали⁷ (ср. разд. 13).

¹ Bain E. C., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div. P. 13—46, 1932; Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 41—47, 1933/34.

² Chevenard P., Rev. Metallurg., Vol. 11, P. 841, 1914.—Mathews J. A., Trans. Amer. Soc. Steel Treat., Vol. 8, P. 565—583, 1925.—Tammann G. u. Scheil E., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 157, S. 1—21, 1927.—Sykes W. P. a. Jeffries Z., Trans. Amer. Soc. Steel Treat., Vol. 12, S. 871, 1927.—Honda K. a. Miura S., Sci Rep. Tôhoku Univ., Vol. 16, P. 745—753, 1927.—Schroeter K., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 169, S. 157—160, 1928.—Scheil E., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 207, S. 21—40, 1932.—Bain E. C. a. Waring W. S. N., Trans. Amer. Soc. Steel Treat., Vol. 15, P. 65—95, 1929.—Lierssen G. V. a. Greene O. V., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 19, P. 501—557, 1932.—Wassermann G., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 6, S. 347—351, 1932/33.—Knight O. A. a. Müller H. Stock, Amer. Inst. min. met. Metallurg. Engr., Techn. Publ. N 527, 1934.

³ Gossels G. Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 182, S. 19—27, 1929.

⁴ Scheil E., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 207, S. 21—40, 1932.

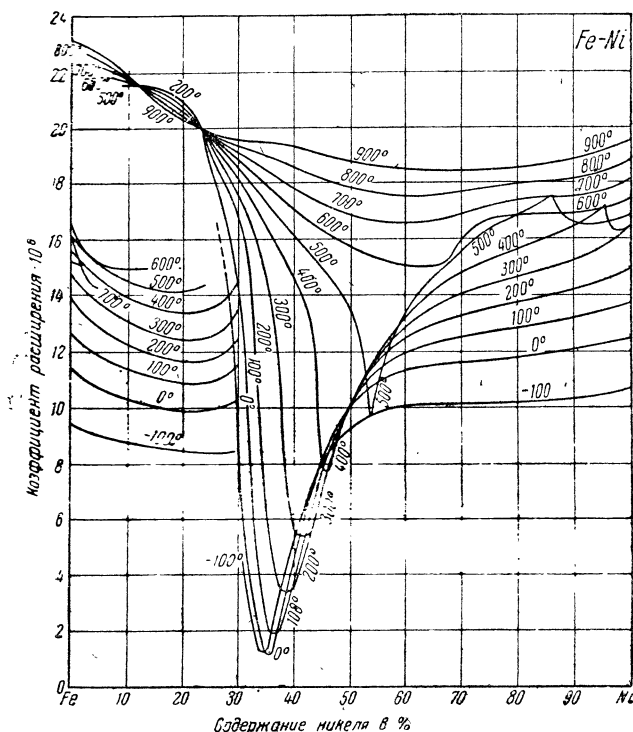
⁵ Bain E. C., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 8, P. 14—22, 1925.—A born R. H. a. Bain E. C., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 18, P. 837—893, 1930.—Schafmeister P. u. Gotta A., Arch. Eisenhüttenwes., Vol. 5, P. 427—430, 1931/32.—Akimow G. M., Met. Progr., Vol. 24, N 3, P. 42—43, 1934.

⁶ Wassermann G., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 6, S. 347—351, 1932/33. Dehlinger U., Z. f. Metallkde, Bd. 26, S. 112—116, 1934.

⁷ Kurdjumow G. u. Sachs G., Z. f. Physik, Bd. 64, S. 325—343, 1930.

Точно такое же взаимоотношение между γ -фазой и α -фазой мы находим и в метеоритном железе¹. С этим переходом связано значительное упрочнение².

Все железоникелевые сплавы подразделяют также на необратимые с содержанием никеля от 0 и приблизительно до 30%, и обратимые с содержанием примерно 30—100% Ni (см. диаграмму состояния на фиг. 186). В последних происходит также магнитное превращение, но без изменения решетки и поэтому без гистерезиса. Со стороны железа точка этого превращения, ограничивающегося γ -кристаллами (никель),



Фиг. 189. Истинные коэффициенты линейного расширения при нагревании сплавов железа с никелем (по Шевенару).

снижается почти до комнатной температуры. С повышением содержания углерода, который значительно сдвигает превращение γ — α в сторону железа, фаза становится немагнитной вплоть до комнатной температуры и ниже ее (фиг. 187).

Эти немагнитные стали в γ -состоянии с содержанием приблизительно 20—27% (обычно 25%) Ni и 0,2—0,5% C, а иногда с несколькими процентами хрома, образуют группу аустенитных никелевых сталей. Никель в них может быть частично заменен марганцем, причем 1% Mn заменяет 2% Ni (ср. фиг. 188). К группе аустенитных сталей

¹ Joung J., Proc. Roy. Soc., London, (A), Vol. 112, P. 630—641, 1926.

² Luerssen C. V. a. Greene O. V., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 15, P. 387—398, 619—630, 1926. — Wassermann G., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 6, S. 347—351, 1932/33.

принадлежит также устойчивая против истирания сталь с 10—14% Mn и 0,9—1,3% C. Важнейшим представителем группы аустенитных сталей является нержавеющая хромоникелевая сталь, которую мы подробнее опишем в следующем разделе.

К аустенитным никелевым сталям примыкают железоникелевые сплавы, которые имеют разнообразное применение в связи с их особыми физическими свойствами. Магнитное превращение этих сплавов сопровождается различными менее значительными изменениями физических свойств, непрерывно происходящими в известной температурной области.

Эта аномалия обратимых сплавов особенно важна в отношении изменений объема, так как она противодействует термическому расширению¹. Вследствие этого сплав с содержанием около 36% Ni обнаруживает в сравнительно большом температурном интервале очень малое линейное расширение (фиг. 189). Этот сплав под названием инвар нашел вследствие указанной особенности широкое применение в производстве измерительных приборов, в часовом деле, в производстве поршней, при изготовлении биметаллов и т. д. Соответственно фиг. 189 система железо — никель дает кроме того сплавы с самыми различными удлинениями, употребляющиеся для разных назначений. Недостатками обыкновенного инвара являются большая чувствительность по отношению к термической и механической обработке, необходимость точно выдерживать химический состав, а также появление старения из-за присутствия углерода. Для устранения явлений старения инвар обычно отпускается в течение нескольких дней при 300° и охлаждается до комнатной температуры в течение 3 месяцев.

Аномалия железоникелевых сплавов выражается в том, что модуль упругости ведет себя подобно объему². Инвар имеет положительный температурный коэффициент, т. е. модуль упругости в противоположность всем прочим сплавам увеличивается с повышением температуры. Путем известных присадок температурный коэффициент может быть доведен точно до нуля. Такой сплав элинвар (36% Ni; 12% Cr; 1—2% Mn; 4% W и 0,1% C) особенно пригоден для изготовления пружин и маятников часовых механизмов, а также для физических измерительных инструментов. Сравнительно небольшая твердость этого и других железоникелевых сплавов может быть повышена присадкой бериллия (1%) и термической обработкой³ (ср. разд. 63).

Сплавы системы железо — никель имеют большое значение еще и вследствие их магнитных свойств (подробнее об этом см. в разд. 73).

¹ Guillaume, C. E., C. R. Acad. Sci., Paris, Vol. 124, P., 176, 752, 1515, 1897, Vol. 125, P. 235, 738, 1897, Vol. 129, P. 155, 1899, Vol. 132, P. 1105, 1901, Vol. 152, P. 189, 1450, 1911, Vol. 153, P. 156, 1911, Vol. 163, P. 654, 1916; Rev. Métallurg., Vol. 25, P. 35, 1928. — Dumas L., Ann. Mines. Belg., Vol. 1, P. 357—447, 1902. — Chevenard P., Rev. Métallurgie. Vol. 11, P. 841, 1914. — Honda K. u. Tagaki H., Trans. Faraday Soc., Vol. 15, P. 54—61, 1920. — Scott H., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 13, P. 829, 1928. — Hiemenz H., Testschrift Heraeus-Vakuumschmelze, P. 69—79, Hanau, 1930.

² Perret P., Etude sur le Spiral-Compensateur. Fleureier, 1901 e. La Chaux-de-Fonds, 1907. — Guillaume C. E., Rev. Métallurg., Vol. 25, P. 35, 1928.

³ Straumann R., Mitt. Vakuumschmelze, S. 408—423, Hanau, 1933.

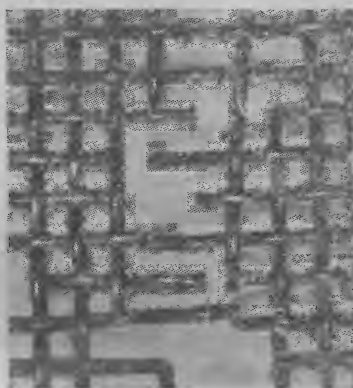
62. Нержавеющая сталь

Коррозионная устойчивость железа может быть значительно улучшена путем введения присадок никеля и хрома. Хромоchrome стали, содержащие иногда немного никеля, издавна применяются в качестве нержавеющих¹. Эти стали находятся, смотря по содержанию углерода и никеля, в мягком перлитном или твердом мартенситном состоянии. Углерод плохо влияет на коррозионную устойчивость; отожженные стали с содержанием выше 0,2% С подвержены ржавлению. В мартенситных сталях (например 11% Cr и 3% Ni) содержание углерода не должно превышать 0,15%, если желательно, чтобы они хоть в какой-нибудь мере обрабатывались резанием.

В гораздо большей степени употребляются в качестве нержавеющих и устойчивых против коррозии аустенитные хромоникелевые



Фиг. 190. 1/3 натуральной величины.



Фиг. 191. $\times 2,5$.

Фиг. 190 и 191. Проволочная сетка из стали 18/8, разъедаемая в короткое время при работе в химической установке.

стали с 12—20% Cr, 7—20% Ni и до 0,2% С (Нироста — Nirosta)². Некоторые из этих сталей, в особенности с повышенным содержанием никеля и присадками вольфрама, молибдена, ванадия и тантала, находят применение в качестве жароустойчивых. Присадки вольфрама, молибдена и других элементов вводятся специально для увеличения жаростойкости. Температура превращения $\gamma - \alpha$ в стали так сильно снижается вследствие присадки никеля (ср. предыдущий раздел), что при содержании приблизительно 25% Ni после охлаждения с высоких температур превращение происходит лишь при температуре значительно ниже комнатной. При наличии хрома, оказывающего сильное влияние на устойчивость против коррозии и действия кислот, содержание никеля может быть даже снижено (фиг. 169) без нарушения

¹ Cp. Monypenny J. H. G., *Stainless Iron and Steel*, London, 1926. — Monypenny J. H. G. u. Schäfer R., *Rostfreie Stähle*, Berlin, 1928.

² Cp. Strauss B. u. Maurer E., *Kruppsche Mh.*, Bd. 1, S. 129—146, 1920. — Strauss B., *Proc. Amer. Soc. Test. Mat.*, Vol. 24 II, P. 208—216, 1924; *Z. f. Elektrochem.*, Bd. 33, S. 317—321, 1927. — Bain E. C., *Yearbook Amer. Iron Steel Inst.*, P. 271—308, 1930. — Schmidt M. u. Jungwirth O., *Korrosion u. Metallschutz*, Bd. 9, S. 293—302, 1933.

аустенитного состояния. При более низком содержании никеля аустенитная структура может быть также частично сохранена путем закалки.

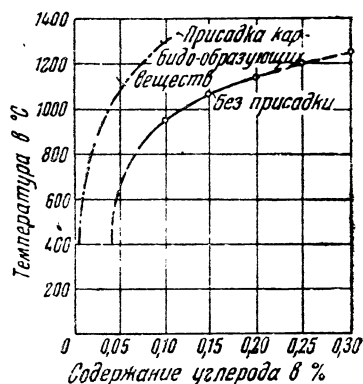
Наиболее распространенной хромоникелевой сталью является крупновская сталь V2A или сталь 18/8 (18% Cr и 8% Ni). Для достижения возможно более мягкого и устойчивого против коррозии состояния эта сталь закаливается с температуры около 1100°.

Все пержавающие стали в качестве неизбежных примесей содержат углерод, марганец и кремний. Из этих примесей углерод имеет чрезвычайно вредное влияние. В стали 18/8 иногда вследствие коррозии наблюдались и наблюдаются до сих пор сильные разрушения, изображенные на фиг. 190 и 191 (сито от химического аппарата). При этом здесь наблюдается интеркристаллитная коррозия, которая по исследованиям Штрауса, Шоттки и Хиннубера (Strauss, Schottky u. Hinnüber) происходит из-за выделения вдоль границ зерен богатых хромом карбидов¹. Такие выделения возникают в том случае, если сталь подвергается нагреву в пределах 500—900°. Фиг. 192 показывает, что при 500° в стали 18/8 растворяется лишь около 0,04% С и при 800° около 0,07% С². При сварке выделения карбидов возникают поэтому в местах, расположенных рядом со сварочным швом. Интеркристаллитная коррозия значительно усиливается в результате внешних напряжений и холодной деформации. Для того чтобы устранить эти напряжения в каком-нибудь материале, надо вновь закалить его с 1100°.

Хрупкость таких сплавов при высоких температурах (700—800°) находится в связи с указанным выделением карбидов³.

Холодная деформация сдвигает выделение карбидов в сторону более низких температур⁴.

Существуют различные способы для устранения явлений, связанных с выделением карбидов⁵.



Фиг. 192. Влияние карбидообразующих присадок на растворимость углерода в нержавеющей стали 18/8 (по Шафмейстеру).

¹ Strauss B., Schottky H. u. Hinnüber J., Z. f. anorg. allg. Chem. Bd. 188, S. 309—324, 1930. — Aborn R. H. a. Bain E. C., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 18, P. 837—893, 1930. — Schmidt M. u. Jungworth O., Korrosion u. Metallschutz, Bd. 9, S. 293—302, 1933. — Houdremont E. u. Schafmeister P., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 187—191, 1933/34. — Schafmeister P., Metallw., Bd. 12, S. 751—755, 767—768, 1933.

² Krivobok V. N. a. Grossmann M. A., Trans. Amer. Stl. Treat., Vol. 18, P. 806—836, 1930. — Houdremont E. u. Schafmeister P., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 187—191, 1933/34.

³ Lester H. H., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 16, P. 743—770, 1929. — Greulich E. u. Bedeschi G., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 3, S. 359—363, 1929/30. — Houdremont E. u. Schafmeister P., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 187—191, 1933/34. — Schmidt M. u. Jungwirth O., Korrosion u. Metallschutz, Bd. 9, S. 293—302, 1933.

⁴ Rees S. H., J. Iron Steel Inst., Vol. 128, P. 355—368, 1933.

⁵ Schafmeister P., Metallw., Bd. 12, S. 751—755, 767—768, 1933. — Houdremont E. u. Schafmeister P., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 187—191, 1933/34. — Rollason E. G., J. Iron Steel Inst., Vol. 127, P. 391—423, 1933; Vol. 129, 1934. — Schmidt M. u. Jungwirth O., Korrosion u. Metallschutz, Bd. 9.

1. Уменьшение содержания углерода ниже 0,07%, а при очень высоких требованиях, предъявляемых к материалу, и ниже 0,04% настолько уменьшает склонность к выделению карбидов, что последнее практически уже не приносит вреда¹. Этот способ, однако, дорог, так как требует особой тщательности в проведении металлургических процессов.

2. Введение присадок, уменьшающих растворимость карбида, приводит к тому, что углерод при данных условиях присутствует связанным в виде довольно грубых выделений карбида. Эти последние практически не оказывают влияния на коррозию. Веществами, способствующими образованию карбидов (Karbidbildner) являются прежде всего титан, ванадий, тантал, циркон и гафний². Особенно часто применяется присадка титана, количество которого должно в четыре раза превышать количество углерода. Обратный путь, т. е. повышение растворимости углерода путем увеличения содержания никеля или других присадок, например марганца, в такой сильной степени, чтобы выделения совсем не наступило, результатов не дает³.

3. Холодная прокатка и отпуск при 600—800° или же горячая прокатка при температурах, не вызывающих растворения карбидов, и последующая рекристаллизация при тех же условиях вызывают безвредное, строчечное распределение частиц карбида внутри кристаллов⁴. Более высокое содержание углерода может быть допущено без вреда для коррозионной устойчивости в том случае, если содержание хрома значительно повышается (до 25—30%)⁵. Такие сплавы, однако, очень трудно куются⁶.

Штраус, Шоттки и Хинньюбер рекомендуют для определения склонности к интеркристаллитной коррозии погружать нержавеющую сталь в кипящий сернокислый раствор сульфата меди (H_2SO_4 1:10 + 10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), который в несколько дней приводит металл к разрушению вследствие интеркристаллитной коррозии⁷. Способ качественного определения по Резерфорду и Аборну состоит в том, что тонкая проволока наматывается в спирали и затем измеряется ее электрическое

S. 293—302, 1933.—Wills W. H., a. Findley J. K., Trans. Amer. Soc. Met., Vol. 22, P. 1—18, 1934.—Vialle M. e. van den Bosch A., Rev. Met., Vol. 31, P. 116—121, 1934.

¹ Aborn R. H. a. Bain E. C., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 18, P. 837—893, 1930.—Newell H. D., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 19, P. 673—751, 1931/32.—Rutherford J. J. B. a. Aborn R. H., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div., P. 293—305, 1932.—Krivobok V. N., Bearbman E. L., Hand H. J., Holm T. O. A., Reggiori A. a. Rose R. S., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 21, P. 22—72, 1933.

² Krivobok V. N., Bearbman E. L., Hand H. J., Holm T. O. A., Reggiori A. a. Rose R. S., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 21, P. 22—72, 1933.—Payson P., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div., P. 306—333, 1933.—Leitner F., Schmelzschweisag. Bd. 11, S. 212—216, 1932.—Becket F. M. a. Frank R., Amer. Inst. min. met. Engr., Techn. Publ., Nr 506, 1933, Nr 519, 1934.

³ Pilling N. B., Proc. Amer. Test. Mat., Vol. 30, P. 278—297, 1930 II.—Aborn R. H. a. Bain E. C., Symposium on Effect of Temperature, P. 322—346, 466—494, 1931.

⁴ Pfeil L. B. a. Jones D. G., J. Iron, Steel Inst. Vol. 127, P. 337—389, 1933.

⁵ Strauss B., Stahl u. Eisen, Vol. 45, S. 1198—1202, 1925.

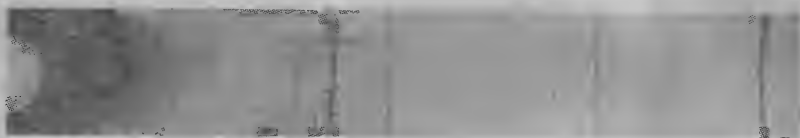
⁶ Houdremont E. u. Wasmuth R., Kruppsche Mh., Bd. 127, S. 337—389, 1933.

⁷ Strauss B., Schottky W. u. Hinnüber J. Z. anorg. allg. Chem., Bd. 188, S. 309—324, 1930.—Rutherford H. T. B. u. Aborn R. H., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div., P. 293—305, 1932.

сопротивление до и после коррозии¹. Незначительное действие коррозии может быть установлено путем изучения микроструктуры. Проба на звонкость при постукивании (Klangprobe), испытание на изгиб и т. д. также дают возможность определить наличие межкристаллитной коррозии².

Процессы выделения, аналогичные процессам в стали 18/8 и связанные с ухудшением химических и механических свойств, наблюдаются и у нержавеющей хромовой сталей (11,5—15% Cr и менее 0,12% C)³.

Наряду с интеркристаллитной коррозией имеется другое, хотя и менее значительное препятствие к использованию нержавеющей стали



Фиг. 193. Рентгенограмма проволоки из нержавеющей стали, тгнутой и термически обработанной (по Дебай-Шерреру).



Фиг. 194. Рентгенограмма проволоки из нержавеющей стали. Место сгиба в проволочной сетке (по Дебай-Шерреру).



Фиг. 195. Рентгенограмма чистого железа (по Дебай-Шерреру).

а именно неустойчивость аустенитного состояния. В обычной стали 18/8 аустенит в результате холодной деформации переходит (фиг. 193—195) в феррит или мартенсит⁴. В этом случае феррит образуется преимущественно по границам зерен⁵. Устойчивость против действия кислот при этом несколько снижается.

¹ Rutherford J. J. B. u. Aborn R. H., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Iron Steel Div., P. 293—305, 1932. — Hessenbruch W. u. Horst E., Festschrift Heraeus-Vakuumschmelze, S. 233—246, Hanau 1933.

² Payson P., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div., P. 306—333, 1933.

³ Merritt C. G., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div., P. 272—292, 1932.

⁴ Aborn R. H. a. Bain E. C., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 18, P. 837—893, 1930. — Schafmeister P. u. Gotta A., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 5, S. 427—430, 1931/32.

⁵ Akimow G. W., Met. Progr., Vol. 24, N3, P. 42—43, 1934.

Причиной этого превращения, вызванного холодной деформацией, является, повидимому, то, что сталь 18/8 при комнатной температуре не находится в стабильном состоянии. Точка превращения так сильно снижается содержащимися в стали примесями, что при обычных условиях охлаждения феррита не образуется даже при температуре ниже температуры жидкого воздуха. Это низкое положение точки превращения нужно отнести за счет того, что с увеличением легирующих примесей сильно растет и гистерезис. Холодная же деформация, очевидно, совершенно или частично устраняет гистерезис и вызывает превращение, как это наблюдается и в аустенитных никелевых сталях (ср. предыдущий раздел).

Если стремиться к полному устранению гистерезиса, то можно, увеличивая количество легирующих добавок, еще дальше отодвинуть точку превращения или сделать последнее еще более вялым. В этом отношении благоприятно действует, с одной стороны, более высокое содержание никеля, с другой, — присадка 3% Мо (сталь V4A) или других веществ¹.

По исследованиям Пфейля (Pfeil) и Джонса² (Jones) от превращения, вызванного холодной деформацией, зависит исключительно сильное упрочнение аустенитных сталей³, затрудняющее их обработку давлением и резанием.

Способность к упрочнению может быть снижена присадками, стабилизирующими аустенитное состояние.

63. Термически обрабатываемые железные сплавы

Как чистое железо или ферритные стали, так и аустенитные стали могут сделаться упрочняемыми при введении определенных присадок.

Явления упрочнения, вызываемые в техническом железе углеродом и азотом, были описаны в разд. 57. Они считаются вредными, так как делают железо хрупким. Изменения свойств, вызванные старением, оказываются неустойчивыми при высоких температурах; уже начиная с 200°, все свойства постепенно возвращаются к исходным значениям. Это связано с особой природой твердых растворов железа с углеродом и азотом. Малые атомы углерода и азота и в α -решетке, вероятно, не становятся на места атомов железа, а внедряются между ними и потому обладают большой подвижностью по отношению к кристаллической решетке.

Из улучшаемых железных сплавов особое распространение получили сплавы с медью. В то время как на медь в сталях раньше смотрели как на вредную примесь, в последнее время было признано, что присадки меди повышают устойчивость стали против атмосферных воздействий⁴. Кроме того механические свойства сплавов с содер-

¹ Aborn R. H. a. Bain E. C., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 18, P. 837—892, 1930. — Schafmeister P. u. Gotta A., Arch., Eisenhüttenwes., Bd. 5, S. 427—430, 1931/32. — Pfeil L. B. u. Jones D. G., J. Iron Steel Inst., Vol. 127, P. 337—389, 1933.

² Pfeil L. B. a. Jones D. G., J. Iron Steel Inst., Vol. 127, P. 337—389, 1933.
³ Cp. Körber F. u. Rohland W., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf, Bd. 5, S. 55—68, 1924. — Houdremont E., Stahl u. Eisen, Bd. 50, S. 1517—1528, 1930.

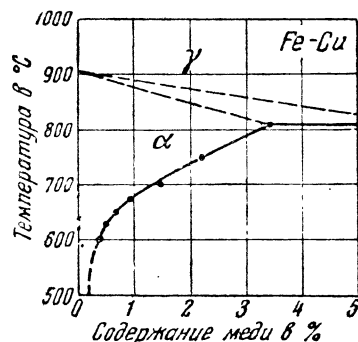
⁴ Cp. Carius C. u. Schulz E. H., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 3, S. 353—358, 1929/30.

жанием больше 0,7% Cu (см. диаграмму состояния на фиг. 196)¹, могут быть повышены путем термической обработки. Так как выделение меди происходит очень вяло, то для получения полного упрочнения прокатанный или откованный при температурах выше 700° материал целесообразно отпустить при 500° в течение 1,5 час. (или во время охлаждения выдержать его при этой температуре). По Смиуту и Пальмеру сталь с 1,5% Cu и 0,2% C достигает в результате такой обработки предела текучести свыше 60 кг/мм², сопротивление разрыву до 75 кг/мм² и твердости до 170 кг/мм², при удлинении 23,5% и сужении 55%.

Влияние углерода налагается на влияние меди, не изменяя его сколько-нибудь значительно. Прочие присадки, как хром, никель, молибден и ванадий, лишь незначительно уменьшают способность к улучшению и дают полноценные легированные стали.

Чистые медистые стали обладают очень неприятным свойством — красноломкостью. При температуре выше 1100°, т. е. выше температуры плавления меди, сталь плохо обрабатывается вследствие того, что железо окисляется, и освобождающаяся жидкая медь вызывает ломкость материала. Однако, достаточно присадки 0,5% Ni для того, чтобы освободить медистую сталь от этого порока². Аналогично действует присадка 1,3% Ti.

Растворимость меди в аустенитных железоникелевых сплавах значительно больше, она сильно растет с увеличением содержания никеля³. Выделение в таких сплавах для их механических свойств имеет меньшее значение, чем для магнитных (ср. разд. 73). У ферритных сплавов можно достигнуть сильного упрочнения путем присадок бериллия; однако железобериллиевые сплавы достигают твердости 400 кг/мм², лишь начиная с содержания около 4% Be⁴. При содержании 3—25% Ni достаточно уже 1% Be, чтобы путем закалки с 800° в масле и отпуска при 400—500° получить твердость выше 600 кг/мм². Небольшие присадки хрома действуют в сторону дальнейшего повышения твердости.



Фиг. 196. Растворимость меди в железе (по Кэстеру).

¹ Nehl F., Stahl u. Eisen, Bd. 59, S. 678—686, 1930. — Buchholz H. u. Köster W., Stahl u. Eisen, Bd. 59, S. 687—695, 1930. — Kinneer H. B., Iron Age, Vol. 128, P. 696—699, 820—824, 1931. — Radeker W., Mitt. Ver. Stahlw., Bd. 3, S. 173—198, 1933. — Smith C. S. a. Palmer E. W., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div., P. 133—168, 1933. — Wentrup H. u. Morits H., Stahl u. Eisen, Bd. 54, S. 296—297, 1934. — Norton J. T., Amer. Inst. Min. met. Engr., Iron Steel Div., Techn. Publ. N 586, 1934.

² Nehl F., Stahl u. Eisen, Bd. 53, S. 773—779, 1933. — Radeker W., Mitt. Ver. Stahlw., Bd. 3, S. 173—198, 1933.

³ Chevenard P. A., Portevin A. M. a. Wache X. F., J. Inst. Met., London, Vol. 42, P. 337—373, 1929. — Chevenard P., C. R., Acad., Sci., Paris, Vol. 189, P. 576—578, 1929. — Dahl O. u. Pfaffenberger J., Metallw., Bd. 13, S. 527—530, 543—549, 559—563, 1934.

⁴ Masing G., Z. f. Metallkde, Bd. 20, S. 19—21, 1928. — Kroll W., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 8 1, S. 220—235, 1929; Metallw., Bd. 8, S. 881—883, 1929. — Seljesater K. S. a. Rogers B. A., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat. Vol. 19, P. 555—576, 1931/32. — Dickenson J. H. S. a. Hatfield W. H., J. Iron Steel Inst., Vol. 128, P. 165—192, 1933.

Аналогично 1% Ве действуют 3—4% Ti, вызывающие способность к упрочнению уже в нелегированном железе¹.

Бериллий, титан и бор вызывают способность к упрочнению и в аустенитных хромоникелевых сталях, особенно в стали 18/8 (ср. предыдущий раздел)². На пластичность и коррозионную устойчивость этой стали процессы выделения действуют неблагоприятно.

Аустенитные сплавы железа, никеля и марганца становятся способными к упрочнению при введении 3—5% Ti или выше 13% Mo³.

Улучшение железных сплавов было впервые исследовано Сайксом (Sykes) на железовольфрамовых сплавах с 5—50% W⁴. Сходно ведет себя система железо — молибден⁵. С помощью присадок кобальта⁶ или хрома⁷ достигаются твердости выше 600 кг/мм².

Способностью к улучшению обладают далее сплавы, у которых выделяющаяся фаза является γ -твердым раствором⁸, что относится, в частности, к сплавам железа, никеля и алюминия. Однако эти сплавы уже в состоянии непосредственно после литья очень тверды и поддаются обработке только путем шлифовки. Сплавы железа, никеля и алюминия, а также сплавы железа, кобальта и молибдена и железа, кобальта и вольфрама замечательны своими магнитными свойствами (ср. разд. 75).

НИЗКОПЛАВКИЕ СПЛАВЫ

64. Свинцовые и оловянные сплавы

Способность свинцовых сплавов к упрочнению была особенно подробно исследована в связи с употреблением их для оболочки кабелей. Сплавы, преимущественно употребляемые для этого назначения, содержат до 3% Sn или до 1% Sb. В последнее время наряду с этими сплавами были предложены тройные с оловом или сурьмой и кадмием⁹, а также бинарные сплавы с кальцием¹⁰ или теллуром¹¹.

¹ Kroll W., Metallw., Bd. 9, S. 1043—1045, 1930. — Wasmuth P., Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 5, S. 45—56, 1931/32. — Seljesater K. S. a. Rogers B. A., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 19, P. 553—576, 1931/32.

² Kroll W., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 8, S. 220—253, 1929; Metall., Bd. 8, S. 881—883, 1929; Bd. 9, S. 1043—1045, 1930. — Wasmuth R., Krupp'sche Mh., Bd. 12, S. 615, 1931. — Bennet H. u. Schafmeister P., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 5, S. 615—620, 1931/32. — Dickenson J. H. S. a. Hatfield J. Iron Steel Inst., Vol. 128, P. 165—192, 1933.

³ Hensel F. R., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Iron Steel Div. P. 255—283, 1931.

⁴ Sykes W. P., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Vol. 73, P. 968—1008, 1926. — Seljesater K. S. a. Rogers B. A., Trans. Amer. Soc. Steel Treat., Vol. 19, P. 939—971, 1926. — Seljesater K. S. a. Rogers B. A., Trans. Amer., Soc. Stl. Treat., Vol. 19, P. 553—576, 1931/32.

⁵ Sykes W. P., Trans. Amer. Soc. Steel Treat., P. 553—576, 1931/32.

⁶ Seljesater K. S. a. Rogers B. A., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat. Vol. 19, P. 553—576, 1931/32. — Köster W., Stahl u. Eisen, Bd. 53, S. 849—855, 1933. — Harrington R. H., Trans. Amer. Soc. Met., Vol. 22, P. 505—531, 1934.

⁷ Bischoff K., Mitt. Ver. Stahlw., Bd. 3, S. 249—266, 1933. — Scheil E., Bischoff K., u. Schulz E. H., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 7, S. 637—640, 1933/34.

⁸ Köster W., Stahl u. Eisen, Bd. 53, S. 849—855, 1933.

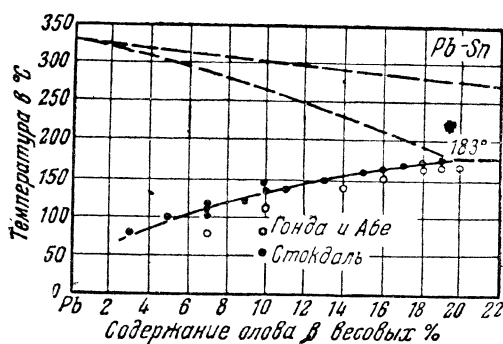
⁹ Beckinsale S. a. Waterhouse H., J. Inst. Met. London, Vol. 39, P. 375—406, 1928 I. — Waterhouse H. a. Willows R., J. Inst. Met., London Vol. 46, P. 139—168, 1931 II.

¹⁰ Schumacher E. E. a. Bouton G. M., Met. & Alloys, Vol. 1, P. 405—409, 1930. — Dean R. S. a. Ryjord J. E., Met. & Alloys, Vol. P. 419—414, 1930.

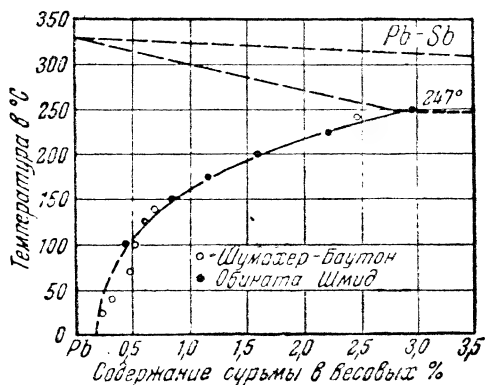
¹¹ Singleton W. a. Jones B., J. Inst. Met., London, Vol. 51, P. 71—82, 1933 I.

Несмотря на то что растворимость олова в свинце увеличивается с возрастанием температуры (фиг. 197)¹, термическая обработка при содержании до 5% Sn оказывает лишь очень слабое действие². Твердость свинца повышается присадкой олова примерно с 4 до 6 кг/мм². Присадка 2% Cd к сплаву с 0,5% Sn и 0,5% Cd к сплаву с 3% Sn незначительно повышает их твердость после закалки с 240°. После вылеживания в течение нескольких дней сплавы с этими присадками приобретают твердость, во много раз превышающую твердость свинца, однако упрочнение это через несколько недель вновь исчезает (фиг. 199).

Для системы свинец—сурьма упрочнение также возможно (фиг. 198)³. По Уотерхоузу (Waterhouse) и Виллоусу (Willows) в этих сплавах как после закалки, так и после медленного охлаждения с 240° при вылеживании и отпуске до 55° достигаются значительные твер-



Фиг. 197. Растворимость олова в свинце.



Фиг. 198. Растворимость сурьмы в свинце.

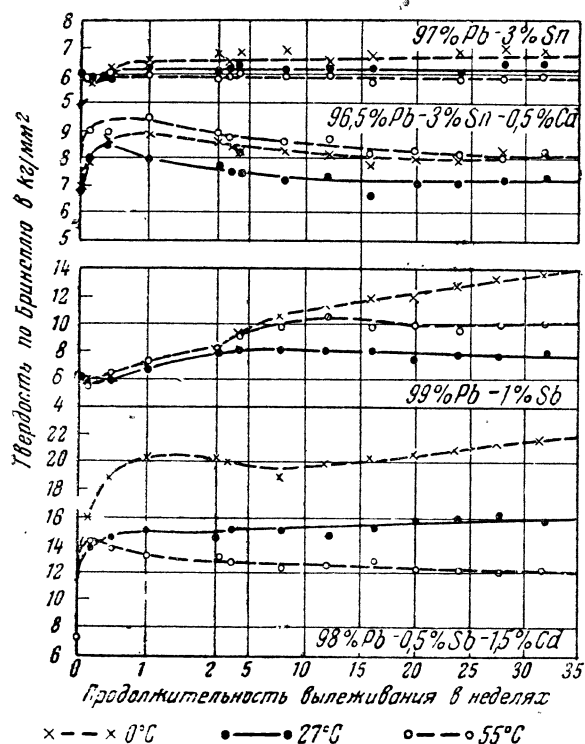
дости: при 0,5% Sb около 10 кг/мм², при 2—3% Sb около 20 кг/мм²⁴. Присадки кадмия усиливают и ускоряют упрочнение. При 55° сплавы вновь обнаруживают ясную склонность к смягчению за исключением сплавов с малым содержанием сурьмы. Несмотря на это в высоколегированных материалах твердость при 55° в течение больше полугода остается значительно выше 10 кг/мм² (фиг. 199.) Прокатка уменьшает эффект упрочнения всех улучшенных свинцовых сплавов и вызывает значительное смягчение при комнатной температуре. Упрочнение в результате прокатки свинца и свинцовых сплавов является большей

¹ Honda K. a. Abe H., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 19, P. 315—320, 1930.— Stockdale D., J. Inst. Met., London, Vol. 49, P. 267—286, 1932 II.

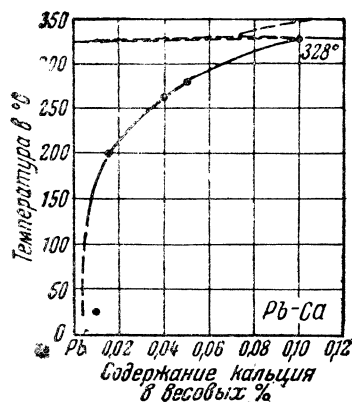
² Obinata J. u. Schmid F., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 101—103, 1933.— Waterhouse H. a. Willows R., J. Inst. Met., London, Vol. 46, P. 139—168, 1931 II.

³ Dean R. S., J. Amer. Chem. Soc., Vol. 45, P. 1683—1688, 1923.— Dean R. S., Hudson W. E. a. Fogler N. F., Ind. Engng. Chem., Vol. 17, P. 1246—1247, 1925.— Dean R. S., Zickrick I. a. Nix F. C., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Vol. 73, P. 505—540, 1926.— Schumacher E. E. a. Nix F. C., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met., Div. P. 195—206, 1927.— Schumacher E. E. a. Buton G. M., J. Amer. Chem. Soc., Vol. 49, P. 1667—1675, 1927.— Dean R. S. a. Ryjord J. E. Met. & Alloys, Vol. 1, P. 410—414, 1930.

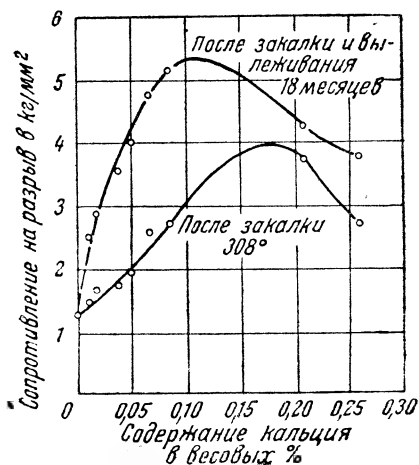
⁴ Obinata J. u. Schmid E., Metallw., Bd. 12, S. 101—103, 1933.— Waterhouse H. a. Willows R., J. Inst. Met., London, Vol. 46, P. 139—168, 1931 II.



Фиг. 199. Упрочнение некоторых свинцовых сплавов после закалки с 240° (по Уотерхоузу и Виллоусу).



Фиг. 200. Растворимость кальция в свинце (по Шумахеру и Боутону).



Фиг. 201. Прочность термически обработанных сплавов свинца и кальция (по Шумахеру и Боутону).

частью неустойчивым. Упрочнение свинцовосурьмяных сплавов ускоряется небольшими присадками (до 0,01%)¹ мышьяка или марганца. Медь, серебро и висмут оказывают незначительное влияние, олово влияет на упрочнение задерживающим образом.

Другие тройные свинцовые сплавы, содержащие преимущественно кадмий, также способны к улучшению².

По диаграмме состояний на фиг. 200 свинцовокальциевые сплавы способны к улучшению (фиг. 201)³. Для кабелей рекомендуются сплавы с 0,03—0,04% Са, которые после закалки с температуры прессовки 225—250° и вылеживания достигают более высоких механических свойств, чем свинцовосурьмяные сплавы.

Сплавы свинца с литием обнаруживают по результатам наших опытов механические свойства, аналогичные сплавам свинца с кальцием. При эвтектической температуре 235° в раствор со свинцом переходит несколько менее 0,1% Li, при 100° только 0,03% Li⁴.

Улучшаемые свинцовые сплавы, отлитые обычным способом, упрочняются после нескольких дней вылеживания⁵. Это служит причиной высоких твердостей, так называемых закаленных свинцовых подшипниковых металлов (Bahnmetall, Fraymetall, Satcometall), содержащих в качестве упрочнителей главным образом натрия, лития и кальция⁶. Твердость этих сплавов в упрочненном состоянии замечательно устойчива. Только при температуре, начиная со 100°, она медленно снижается и может быть вновь восстановлена лишь путем закалки с более высоких температур (например около 250°).

Сильно упрочняющей присадкой к свинцу является еще магний⁷. Влияние его до сих пор точно не изучено. В коррозионно-химическом отношении магний оказывает очень неблагоприятное действие, а более высокое его содержание быстро приводит к полному распаду свинца⁸.

В оловянных сплавах фазовые превращения пока были установлены лишь при добавках сурьмы в так называемом британском металле, который раньше имел очень широкое распространение для изготовления столовых принадлежностей⁹. Сплавы с 7—8% Sb и иногда с 2% Cu обнаруживают явление, аналогичное описанным для свинцовых сплавов. Сплавы, отлитые в кокиль, становятся в результате про-

¹ Schumacher E. E., Bouton G. M. a. Ferguson L., Ind. Engng. Chem., Vol. 21, P. 1042—1044, 1929.—Seljesater K. S., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst., Met. Div., P. 573—580, 1929.—Morgen R. A., Swenson L. G., Nix F. C. a. Robert F. H., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 316—351, 1928.

² Garre B. u. Müller A., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 198, S. 297—309, 1931, Bd. 205, S. 42, 1932.—Garre B. u. Vollmert F., Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 20, S. 77—80, 1933.

³ Schumacher E. E. a. Bouton G. M., Met. & Alloys, Vol. 1, P. 405—409, 1930.—Dean R. S. a. Ryjord J. E., Met. & Alloys, Vol. 1, P. 410—414, 1930.

⁴ Czoehrański J. u. Rassow E., Z. f. Metallkde, Bd. 19, S. 111—112, 1927.—Grube G. u. Klaiber, H., Z. f. Elektrochem., Bd. 40, S. 745—754, 1934.

⁵ Goebel J., Z. f. Metallkde, Bd. 14, S. 357—366, 388—394, 425—432, 449—454, 1922.—Waterhouse H. a. Willows R., J. Inst. Met., London, Vol. 46, P. 139—168, 1931 II.

⁶ Grant L. E. Met. & Alloys, Vol. P. 161—164, 191—195, 1934.—Farnham G. S. J. Inst. Met., London, Vol. 55, 1934 II.

⁷ Goebel J., Z. f. Metallkde, Bd. 14, S. 357—366, 388—394, 425—432, 449—454, 1922.

⁸ Ackermann Ch. L., Metallw., Bd. 8, S. 701—702, 1928.

⁹ Egeberg B. a. Smith H. B., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 373—383, 1929.—Schwarz M. u. Summa O., Z. f. Metallkde, Bd. 25, S. 95—97, 1933.—Summa O., Forseg.-Arb.-Metallkde, Folge, 1, 1933.

катки мягче, а после нагрева до 200° — снова такими же твердыми, как в исходном состоянии. Эти явления зависят, очевидно, от выделения фазы SnSb . Диаграмма состояния еще недостаточно тщательно исследована в отношении растворимости сурьмы в олове, которая при перитектической температуре 246° составляет около 10%¹.

Растворимость свинца в олове растет с повышением температуры приблизительно до 3% при эвтектической температуре 183° ², однако явлений упрочнения у сплавов олова со свинцом до сих пор обнаружено не было.

Присадки тяжелых металлов (Ag, Cu, Fe и Ni) лишь незначительно упрочняют олово³. Правда, при добавке 0,1% Ag можно достигнуть путем закалки с 200° значительного повышения сопротивления разрыву (с 2,5 до 5 кг/мм²), но при вылеживании оно вновь исчезает. Присадка около 1% Cu обеспечивает известную устойчивость упрочнения, приобретенного в результате прокатки. Аналогично серебру влияет на олово и кадмий⁴.

65. Цинковые сплавы

Фазовые превращения в цинковых сплавах имеют большое значение для шприцлитья из цинка с алюминием.

В бинарных цинкоалюминиевых сплавах (ср. фиг. 102)⁵ имеют место два фазовых превращения. Эвтектоидный распад β -фазы подробно обсужден в разд. 31. При быстром охлаждении β -фаза обычно сохраняется; затем она распадается в течение нескольких часов⁶. В твердый раствор с цинком при высокой температуре переходит некоторое количество алюминия, который во время вылеживания в течение нескольких недель снова выделяется при явлениях сжатия⁷. Эти процессы вызывают у цинкового шприцлитья состояние, которое под воздействием влажного воздуха, особенно при высокой температуре, приводит к интеркристаллитной коррозии (см. разд. 19). Процесс этот, однако, до сих пор не получил исчерпывающего объяснения. Шприцлитье становится вследствие этого явления чрезвычайно ломким. Интеркристаллитная коррозия может быть в значительной мере ослаблена присадкой 0,03—0,1% Mg, в то время как самые небольшие количества свинца и олова сильно ей способствуют.

Прибавка меди к шприцлитью из цинка с алюминием действует в этом отношении благоприятно, однако с увеличением содержания меди наступает сильное старение цинкового шприцлитья. Сопротивление разрыву с течением времени сильно возрастает; удлинение и ударная вязкость падают сначала быстро, а затем медленней, постепенно

¹ Iwase K., Aoki N. a. Osawa A., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 20, P. 353—368, 1931.

² Jeffery F. H., Trans. Faraday Soc., Vol. 24, P. 209—215, 1928.

³ Hanson D., Sandford E. J. a. Stevens H., J. Inst. Met., London, Vol. 55, 1934 II.

⁴ Hanson D. a. Pelle—Walpole W. T., J. Inst. Met., London, Vol. 56, 1935 I.

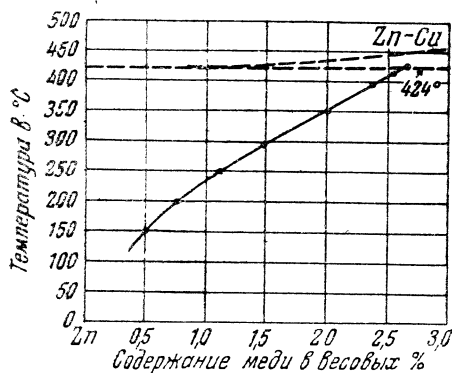
⁵ Peirce W. M., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Vol. 68, P. 767—795, 1923. — Isihara T., J. Inst. Met., London, Vol. 33, P. 73—90, 1925 I.

⁶ Fuller M. L. a. Wilcox R. L., Amer. Inst. min. metallurg Engr. Inst. Met. Div., Techn. Publ. № 572, 1934.

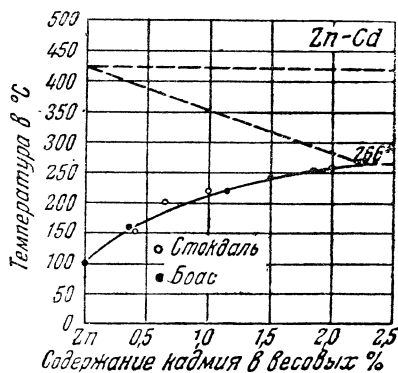
⁷ Anderson E. A. e. Werley G. L., Met. & Alloys, Vol. 5, P. 97—100, 1934.

доходя до очень низких значений. Причина этого старения пока не выяснена. Она основывается, повидимому, на процессе выделения меди, так как растворимость меди в цинке сильно возрастает вместе с повышением температуры (фиг. 202)¹. Богатые медью кристаллы (около 15% Cu) η -фазы выделяются из цинка со строгой закономерностью².

Способность к упрочнению имеется еще и у цинка, содержащего кадмий³ (фиг. 203). Исследования показали, что такие сплавы действительно могут быть улучшены путем термической обработки. Уже содержащийся в техническом цинке кадмий, количество которого может



Фиг. 202. Растворимость меди в цинке (по Ганзену и Штенцелю).



Фиг. 203. Растворимость кадмия в цинке.

составлять более 0,2%, вызывает явление упрочнения. Быть может это последнее объясняет некоторые аномалии, иногда появляющиеся у цинка, содержащего кадмий.

¹ Hansen M. u. Stenzel W., Metallwirtsch., Bd. 12, S. 539—542, 1933. Anderson E. A., Fuller M. L., Wilcox R. L. a Rodda J. L., Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., Techn. Publ. № 571, 1934.

² Fuller M. J. a. Rodda J. L., Trans. Amer. Inst. min. met. Engr., Inst. Met. Div., P. 116—130, 1933.

³ Grube G. u. Burkhardt A., Z. f. Metallkde, Bd. 21, S. 231—234, 1929. — Boas W., Metallwirtsch., Bd. 11, S. 603—604, 1932.

В. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Д-р А. Куссман, Берлин

66. Основные понятия магнетизма

Магнитные свойства тел можно описать интенсивностью намагничивания I (магнитный момент единицы объема) или индукцией B (измеренной в гауссах), т. е. суммой линий намагничивания и поля ($B = 4\pi I + H$) в функции напряженности внешнего поля H (измеренного в эрстедах). Далее применяются еще две характеристики: восприимчивость

$\chi = \frac{I}{H}$ и проницаемость $\mu = 4\pi\chi + 1 = \frac{B}{H}$. По знаку и величине восприимчивости для вакуума, принимаемой за нуль, вещества делятся:

на диамагнитные с отрицательной восприимчивостью (проницаемость < 1), парамагнитные с положительной восприимчивостью (проницаемость > 1) и, наконец, ферромагнитные с положительной восприимчивостью очень большой по величине (проницаемость $\gg 1$).

У пара- и диамагнитных материалов намагничение пропорционально напряженности магнитного поля, т. е. восприимчивость постоянна. Ее абсолютная величина невелика и имеет порядок 10^{-6} . В практике такие слабые намагничения не применяются, однако их изучение имеет все растущее значение для теоретического понимания строения металлов, так как там, где все другие методы отказываются служить, магнитный метод иногда дает необходимые данные.

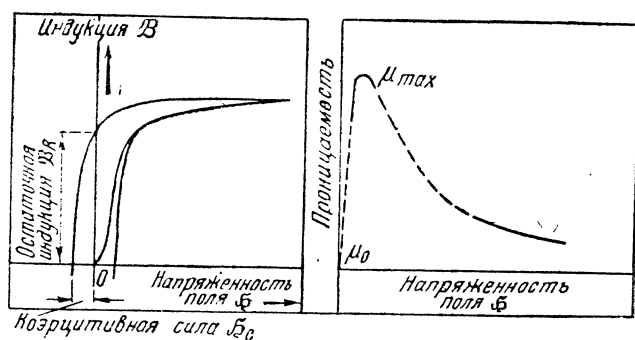
Чисто феноменологическим отличием ферромагнетизма от парамагнетизма, имеющего восприимчивость того же знака, является сильное намагничение и его зависимость от напряженности поля. Фиг. 204 и 205 наглядно представляют основные магнитные величины. Если ненамагниченный материал внести в магнитное поле, то с его увеличением, начиная от $H = 0$, намагничение будет более или менее круто возрастать по так называемой первоначальной кривой и, наконец, приблизится к некоторому предельному значению (намагничение насыщения $B - H = 4\pi I_{\infty}$). Соответственно этому и проницаемость не является постоянной, а меняется по типичной кривой, от некоторого начального значения (начальная проницаемость μ_0) через максимум ($\mu_{\max}$) до значения 1. При обратном изменении поля, при $H = 0$ сохраняется остаточное намагничение B_r , которое исчезает лишь при наложении отрицательного поля H_c , называемого коэрцитивной силой (H_c равно половине ширины петли гистерезиса). Площадь петли гистерезиса (графически большей частью изображается только половина

¹ Редакция А. С. Займовского

петли) представляет превращенную в тепло работу намагничения¹. Между коэрцитивной силой, максимальной проницаемостью и остаточной индукцией существует следующее (приблизительное, *прим. ред.*) соотношение: $\mu_{\max} = 0,5 \frac{B_c}{H_c}$.

Ход кривой намагничения и площадь петли гистерезиса у разных материалов весьма различны, что обуславливает возможность их разнообразного применения. Различие это может быть в высоте петли, т. е. максимальном намагничении, ее ширине и наклоне. Так например, насыщение железа составляет 21 600 гаусс, тогда как у никеля только 6000. Независимо от этого, коэрцитивная сила в химически весьма сходных материалах изменяется от долей эрстеда до 1000 эрстед.

С ростом температуры магнитные свойства падают и, наконец, в точке магнитного превращения (точка Кюри: Fe = 768°, Ni = 365°, Co = 1150°) исчезают совсем. При этом потеря свойств и их возвраще-



Фиг. 204 и 205. Схематическое представление кривой намагничения и кривой непроницаемости.

ние совершенно обратимы; лишь когда магнитное превращение сопровождается структурным, наступают явления гистерезиса (сплавы Fe — Ni, Fe — Mn и др.).

Далее, для ферромагнетиков характерно изменение размеров при намагничении, называемое магнитострикцией², малое по своей абсолютной величине, но весьма различное у разных материалов. Так, например, железо в направлении намагничения удлиняется, а никель укорачивается, в то время как в ряду Fe — Ni сплавов при 30% Ni получается относительно большая, а при 80% Ni очень малая магнитострикция.

¹ Помимо потерь гистерезиса при перемагничивании получаются еще потери вызываемые вихревыми токами. Величина их прямо пропорциональна индукции, квадрату частоты, коэффициенту формы тела (квадрату толщины листа) и обратно пропорциональна удельному электросопротивлению. В технике оба вида потерь определяются большей частью сразу и их сумма носит название ваттных потерь.

² В очень сильных полях у некоторых диамагнитных веществ (Bi и др.) также наступают магнитострикционные явления.

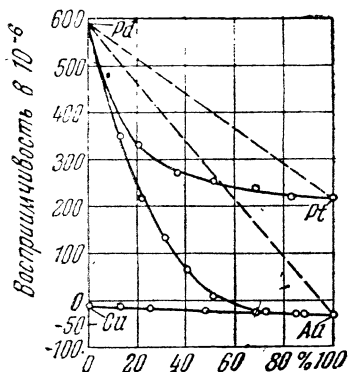
67. Диамагнетизм и парамагнетизм

Причиной всех магнитных явлений по современным представлениям являются электроны, при вращении которых вокруг своей оси возникает собственный магнитный момент (спиновый момент) и при движении вокруг атомного ядра — орбитальный.

В настоящее время считают, что в слабо магнитных материалах (на практике называемых немагнитными), магнетизм обусловлен электронной конфигурацией отдельных атомов. При этом пара- или диамагнетизм получается в зависимости от того, имеем мы дело с законченной или незаконченной электронной оболочкой. В кристаллических металлических веществах на магнетизм ионной решетки налагается магнетизм свободных электронов проводимости, причем возможна взаимная компенсация этих видов намагничивания.

Путем анализа магнитных явлений можно надеяться вывести заключение о связях атомов в кристаллической решетке, число отщепленных от них валентных электронов и т. д., но лишь в немногих случаях удастся получить однозначный ответ.

Из большого числа экспериментальных данных мы можем ожидать, что ход восприимчивости какого-либо сплава, так же как и все другие физические свойства, будет в известной степени отражать фазовые соотношения¹ в нем. Многочисленные интерметаллические соединения между нежелезными металлами являются диамагнитными, что таким образом указывает на замкнутость электронных оболочек. Далее



Фиг. 206. Восприимчивость в ряду твердых растворов (по Фогту и Зеemannу).

сильно диамагнитны так называемые γ -фазы в бинарных системах: медь, серебро, золото с цинком, оловом, алюминием и т. д., решетка которых характеризуется определенным соотношением между атомами и валентными электронами (правило Юма-Розери) (ср. разд. 30). В рядах твердых растворов получают изменения магнитного момента в сравнении с чистыми металлами. Так например, сильно парамагнитный палладий, растворяясь в Au или Pt, сначала дает магнитный момент, равный нулю, и лишь при более высоких содержаниях палладия наступает парамагнетизм (фиг. 206). Фазы с упорядоченным расположением атомов отличаются особой восприимчивостью. При дисперсион-

¹ Smith A. W., J. Franklin Inst., Vol. 192, P. 69—105, 157—202, 1921.—Seemann H. J., Z. techn. Physik., Bd. 10, S. 399—408, 1929.—Vogt E., Erg. exakt. Naturwiss., Bd. 11, S. 323—351, 1932, Physik. Z., Bd. 33, S. 864—869, 1932. Kussmann A., Z. f. Metallkde., Bd. 25, S. 259—266, 1933. Далее: Honda K. u. Sone T., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 2, P. 28, 1913.—Endo H., Sci. Rep. Tôhoku Univ., Vol. 14, P. 479—512, 1925, Vol. 16, P. 201—234, 1927.—Carrison A., J. Amer. chem. Soc., Vol. 47, P. 622—626, 1925.—Spencer J. F. u. John M. E., Proc. Roy. Soc., Lond. (A), Vol. 116, P. 61—72, 1927.—Meara F. L., Physic. Rev., Vol. 37, P. 467, 1927.—Davies A. u. Keeping E. S., Philos. Mag., Vol. 7, P. 145—153, 1929.—Seemann H. J. u. Vogt E., Ann. Physik (5), Bd. 2, S. 976—990, 1929.—Seemann H. J., Z. f. Metallkde., Bd. 24, S. 299—301, 1932.—Vogt E., Ann. Physik (5), Bd. 14, S. 1—39, 1932, Bd. 18, S. 771—790, 1933.—Vogt E. u. Krueger H., Ann. Physik (5), Bd. 18, S. 755—770, 1933.

ном твердении также наблюдаются отклонения. Напротив, влияние холодной обработки, многократно исследованное за последние годы, сводится к вторичному эффекту, вызванному загрязнением металла железом и газами.

68. Теория ферромагнетизма

По современным взглядам ферромагнетизм не является свойством отдельного атома, а присущ лишь целому атомному комплексу, в особенности если таковой образован кристаллической решеткой¹. При этом, исходя из модельных представлений, уже давно развиваемых Вейссом, принимают, что ферромагнитные кристаллы состоят из отдельных областей, в которых, даже в отсутствие внешнего поля, элементарные магнитики (спиновые моменты электронов) направлены параллельно. Поэтому каждая такая область намагничена до насыщения. Обычно эти области спонтанного намагничения ориентированы беспорядочно и потому кристалл в целом не намагничен. Лишь под действием внешнего поля области поворачиваются в его направлении, и в результате получается намагничение, используемое при обычных условиях в технике. Силы, вызывающие спонтанное намагничение, по новой квантовой теории (Гейзенберг), идентичны с силами связи валентных электронов². Поэтому в соответствии с опытом понятно, что величина намагничения при насыщении и точка Кюри главным образом зависят от электронной конфигурации атомов, т. е. от свойства, определяющего химическую валентность.

Совершенно иначе обстоит с намагничением в средней и начальной части кривой, т. е. там, где имеют место явления гистерезиса, которые обусловлены силами, препятствующими повороту элементарных областей в направлении поля. После многочисленных безуспешных попыток объяснения гистерезиса из строения атома, процессов трения и т. п. последние годы привели к новому пониманию. Сущность современных взглядов состоит в том, что причину явлений гистерезиса следует искать в нарушениях идеальности строения решетки (искажения решетки) и в особенности во внутренних натяжениях. Герлах и ранее Мак Кихан первые указали на известную связь между изменениями длины, вызываемыми намагничением (магнитострикция) и проницаемостью³. Куссману и Шарнову удалось установить основную зависимость гистерезиса от структуры. При этом было показано, что гистерезис вызывается не химическими особенностями сплава, а исключительно структурными напряжениями вследствие объемных изменений, гетерогенной структурой и т. п.⁴ (ср. разд. 70). Затем теоретические основы теории напряжений (Spannungstheorie) были даны Акуловым⁵, Беккером-Керстеном⁶, Блохом и др. Указанные авторы исходили из

¹ О более точных сведениях см. у Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, Bd. 4, 4.

² Heisenberg W., Z. Physik, Bd. 49, S. 619—636, 1928, Bd. 69, S. 287—297, 1931.

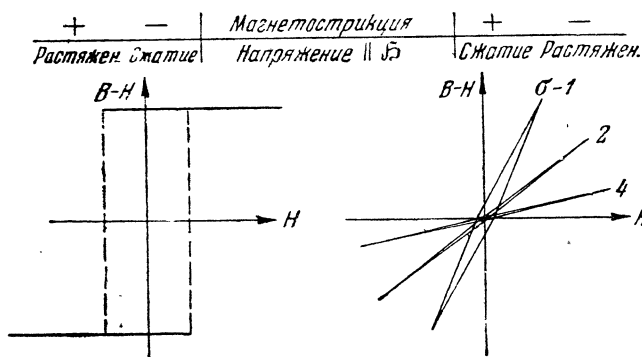
³ McKeehan L. W., J. Franklin Inst., Vol. 197, P. 583—601, 757—786, 1924; Physic. Rev., Vol. 26, P. 274—279, 1925.

⁴ Kussmann A. u. Scharnow B., Z. Physik, Bd. 54, S. 1—15, 1929; Z. anorg. u. allg. Chem., Bd. 178, S. 317—324, 1929. — Kussmann A., Z. Metallkde, Bd. 26, S. 25—33, 1934.

⁵ Akulow N., Z. Physik, Bd. 59, S. 254—264, 1930, Bd. 67, S. 794—807, 1931, Bd. 81, S. 799—1933.

⁶ Becker R., Z. Physik, Bd. 62, S. 253—269, 1930; Phys. Z., Bd. 33, S. 905, 1932. — Becker R. u. Kersten M., Z. Physik, Bd. 64, 660, 1930.

представления, что имеющиеся в решетке растяжения и сжатия обуславливают преимущественные направления намагничивания и что в этом случае при намагничении должна совершаться работа против сил магнитострикции. Фиг. 207 и 208 поясняют, как следует представлять в случае однородного напряженного состояния получение типичных кривых намагничивания, причем можно даже количественно рассчитать изменение намагничивания от напряженности поля и внутренних натяжений.



Фиг. 207 и 208. Схематическое представление возникновения вследствие упругой деформации различных типов кривых намагничивания.

Изложенные воззрения на природу ферромагнетизма и его зависимость от состояния кристаллической решетки позволяют рассмотреть хотя бы с одной точки зрения большое число отдельных магнитных явлений. При этом мы делаем принципиальное различие между свойствами в сильных, средних и слабых полях.

69. Насыщение и строение

Рассматривая намагничение при насыщении и соответственно ход кривой намагничивания в сильных полях, мы видим, что и то и другое определяются главным образом химическим составом сплава, а также родом и количеством ферромагнитных фаз.

При введении в решетку ферромагнетика посторонних атомов, т. е. при получении твердого раствора неферромагнитного вещества в ферромагнитном, насыщение обычно непрерывно падает. Это продолжается до тех пор, пока благодаря понижению точки магнитного превращения до комнатной температуры или ниже или из-за появления немагнитной фазы рассматриваемая система станет немагнитной. Величина понижения точки превращения известным образом связана с положением вводимого элемента в периодической системе².

Соединения и промежуточные фазы ферромагнитных металлов с другими металлами, как правило, немагнитны; наоборот, соединения

¹ Cp. Messkin-Kussmann, Die ferromagnetischen Legierungen, Berlin 1932. — Spooner T., Properties and Testing of Magnetic Materials, London 1927. — Honda K., Magnetic Properties of Mater. Tokio u. London 1928.

² Cp. Sadron Ch., Ann. Phys. et. Chim., Bd. 17, S. 371—452, 1932. — Jensen T. D. u. Ziegler, N. A., Trans. Amer. Inst. min. metall. Engr. Steell Treat. Div. P. 313—324, 1932.

с металлоидами (например Fe_3C) в большинстве ферромагнитны¹. С другой стороны, если прибавлять к немагнитным веществам ферромагнитные, то до тех пор пока последние входят в твердый раствор и не возникает новой ферромагнитной фазы, материал остается немагнитным. Так например, медь при прибавлении до 40% входящего в твердый раствор никеля немагнитна, но даже ничтожные количества железа вызывают ферромагнетизм, так как железо выделяется в виде отдельной фазы.

Далее, сильные изменения намагниченности при насыщении вызваны процессами превращений, т. е. во всех тех случаях, когда наступает геометрическая перегруппировка пространственной решетки или изменение в системе валентных электронов. Наблюдающиеся при этом явления по своей природе очень различны и вследствие незначительности наших познаний иногда не могут быть предсказаны. Так например, α -железо ферромагнитно, а γ железо — немагнитно.

Далее, ферромагнитные твердые растворы в железе стеклометрического состава, как например FeCr^2 и FeV^3 , при более низких температурах переходят от одной формы решетки к другой и при этом становятся немагнитными.

Встречаются также противоположные случаи, когда с упорядочением расположения атомов магнетизм сильно возрастает. В качестве примера можно указать на железоникелевые сплавы вблизи соединения Ni_3Fe^4 , или на сплавы железо—платина вблизи соединения Fe—Pt^5 . При этом, даже из уже немагнитного (при комнатной температуре) твердого раствора, получается за счет сильного повышения точки Кюри ферромагнитная фаза, как например в сплаве состава вблизи Ni_3Mn^6 . Нечто подобное имеет место в железокобальтовых сплавах состава FeCo , однако на их превращения при охлаждении нельзя влиять произвольно из-за отсутствия у них способности к переохлаждению⁷.

В сплавах, не содержащих ферромагнитных элементов, иногда все-таки возникает ферромагнетизм. Это бывает, когда в состав входит один из соседей железа в периодической системе, т. е. марганец или хром⁸. Особенно часто по исследованиям Хильперта, Ведекинда и других обнаруживают ферромагнетизм соединения марганца и хрома (например Mn_3Sb_2 , Mn_2Sb , MnBi , Mn_4P и Mn_4Sn). Предпосылкой к этому, повидимому, является некоторое минимальное содержание Mn или Cr.

¹ Tammann G., Z. Physik. Chem., Bd. 65, S. 73, 1908.

² Bain E. C. u. Griffiths W. E., Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr., Vol. 75, P. 166—213, 1927. — Wever F. u. Jellinghaus W., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düssel., Bd. 13, S. 93—108, 143—147, 1931.

³ Wever F. u. Jellinghaus W., Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düssel., Bd. 12, S. 317—322, 1930.

⁴ Dahl O., Z. Metallkde., Bd. 24, S. 107—111, 1932. — Dahl O. u. Pfaffenberger J., Z. Metallkde., Bd. 25, S. 241—245, 1933. — Kussmann A., Scharnow B. u. Steinhaus W., Festschrift Heraeus-Vakuumschmelze, S. 310—338, Hanau 1933. — Auwers O. v. u. Kühlwein H., Ann. Physik (5), Bd. 17, S. 121—145, 1933.

⁵ Isaak E. u. Tammann G., Z. anorg. allg. Chem. Bd. 35, S. 63, 1907.

⁶ Kaya S. u. Kussmann A., Z. Physik, Bd. 72, S. 293—309, 1931.

⁷ Kussmann A., Scharnow B. u. Schulze A., Z. techn. Physik, Bd. 10, S. 449—460, 1932. — Auwers O. v. u. Kühlwein H., Ann. Physik (5), Bd. 17.

⁸ Более раннюю литературу см. Wedekind, Magnetochemie, Berlin 1911. — Auwers O. v. Ib. Radioakt., Bd. 17, S. 181, 1920. — Ochenfeld R., Ann. Physik (5), Bd. 12, S. 353—384, 1932. — Friedrich E., Z. techn. Physik, Bd. 13, S. 59, 1932.

Из таких сплавов можно далее указать на гейслеровы сплавы, которые, состоя из неферромагнитных самих по себе элементов, благодаря упорядоченному расположению атомов оказываются ферромагнитными (ср. разд. 76).

В гетерогенных смесях падение величины насыщения пропорционально относительному содержанию ферромагнитной фазы. Это дает нам возможность при превращениях, гетерогенных реакциях и пр. иметь количественные представления о соотношениях фаз, изменении их равновесия и т. д.¹

70. Гистерезис и строение

Совершенно иначе зависят от структуры первоначальная кривая намагничивания, петля гистерезиса и соответственно определяемые ими величины коэрцитивной силы, начальной и максимальной проницаемости и т. д. Как уже было сказано, эти характеристики определяются исключительно упругими искажениями пространственной решетки, связанными с внутренними напряжениями. Поэтому всякие изменения состава и структуры влияют лишь через посредство указанных натяжений. Пытаясь оценить действие натяжений на величину петли гистерезиса, можно сказать приблизительно следующее.

При введении элемента в твердый раствор коэрцитивная сила сама по себе не меняется. Поэтому принципиально в твердом растворе упругие натяжения могут возникнуть лишь вследствие магнитострикции², однако практически все-таки получается большее или меньшее уширение петли гистерезиса. Причиной этого являются вкрапленные гетерогенные включения в металле, абсорбированные газы, тепловые напряжения и т. д., причем коэрцитивная сила тем больше, чем больше произведение магнитострикции на упругое натяжение.

Значительных влияний можно также ожидать от всякой пластической деформации. При этом коэрцитивная сила увеличивается в несколько раз, проницаемость же, наоборот, падает, т. е. петля гистерезиса расширяется и делается более пологой. Между степенью обработки и изменением отдельных магнитных характеристик существует функциональная зависимость. После отжига при повышенных температурах (рекристаллизация) измененные магнитные характеристики, почти параллельно с механическими (сопротивление разрыву и твердость), снова возвращаются к нормальному значению. Поэтому их измерение на деформированном материале и на отожженном может дать представление о степени упрочнения и его обратном ходе³.

Далее натяжения получаются вследствие превращений решетки, известным примером чего является образование мартенсита. Напротив, процессы перегруппировки внутри самой решетки, т. е. процессы атомного упорядочения (сверхструктурные превращения), не оказывают существенного влияния на петлю гистерезиса.

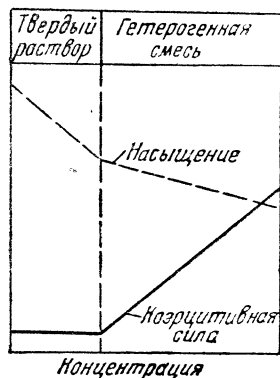
Наконец, вследствие различного термического расширения, сжатия и т. д. у каждого рода кристаллов напряжения должны существовать

¹ Kussmann A., Z. Metallkde, Bd. 26, S. 25—33, 1934.

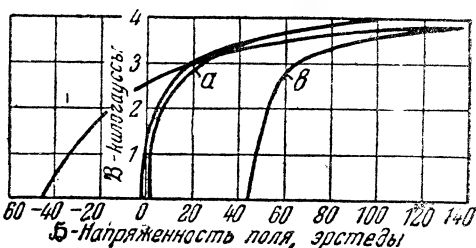
² Ср. Kersten M., Z. Physik, Bd. 71, S. 553—592, 1931, Bd. 72, S. 500—504, 1931, Bd. 76, S. 505—512, 1932; Z. techn. Physik, Bd. 12, S. 665—669, 1931.

³ Ср. Messkin-Kussmann, Die ferromagnetischen Legierungen, S. 166 и след.

во всякой гетерогенной смеси. Поэтому при переходе в какой-либо системе границы растворимости коэрцитивная сила резко возрастает, причем ширина петли гистерезиса определяется величиной объема и поверхности выделившейся фазы¹ (фиг. 209). Вследствие этого наиболее сильное воздействие гетерогенной фазы получится в случае ее очень мелкого распределения, тогда как при коагуляции и собирании фазы по границам зерен коэрцитивная сила снова уменьшается. Так например, в углеродистой стали цементит в мелкопластинчатой форме больше повышает коэрцитивную силу железа, чем в виде крупных пластинок. Таким образом двухфазной кривой, ограничивающей поле, строго говоря, соответствует не однозначная кривая коэрцитивной силы, а более или менее расширенная область значений, получающихся в зависимости от различной формы и распределения выделившейся фазы.



Фиг. 209. Зависимость насыщения и коэрцитивной силы от структуры.



Фиг. 210. Кривая намагничивания никелево-бериллиевого сплава (2,5% Be): а — в закаленном состоянии; б — после отпуска.

Особенно мелкое и равномерное распределение выделившихся кристаллов растворенного вещества в основной массе в настоящее время известно у сплавов, способных подобно дуралюмину к выделению фазы в твердом состоянии. Согласно сказанному выше можно сразу же предсказать основные магнитные свойства таких сплавов, когда при термической обработке они переходят из гомогенного в гетерогенное² состояние. Твердому раствору в закаленном состоянии соответствует узкая петля гистерезиса. Наоборот, по мере выделения при отпуске второй фазы петля расширяется, т. е. коэрцитивная сила растет, причем этот рост зависит от количества и формы выделившейся фазы, а также от особого влияния основного вещества (фиг. 210). Важнейшими примерами материалов, в которых имеют место подобные процессы, являются

¹ Kussmann A. u. Scharnow B., Z. Physik, Bd. 54, S. 1—15, 1929; Z. anorg. allg. Chem., Bd. 178, S. 317—324, 1929. — Kussmann A., Z. Metallkde, Bd. 26, S. 25—33, 1934.

² Köster W., Z. anorg. Chem., Bd. 179, S. 297—308, 1929; Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 2, S. 503—522, 1928/29, Bd. 3, S. 637—658, 1929/30, Bd. 4, S. 145—150, 289—294, 609—611, 1930/31, Bd. 6, S. 17—23, 1932/33; Z. Metallkde, Bd. 22, S. 289—296, 1930, Bd. 23, S. 176—177, 1931; Z. Elektrochem., Bd. 38, S. 549—553, 1932; Stahl u. Eisen, Bd. 53, S. 849—856, 1933. — Buchholz H. u. Köster W., Stahl u. Eisen, Bd. 50, S. 687—695, 1930. — Gumlich E., Steinhaus W., Kussmann A. u. Scharnow B., Elektr. Nachr.-Techn., Bd. 7, S. 231—236, 1930. — Wasmuht B., Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 5, S. 45—56, 1931/32. — Seljesater K. S. u. Rogers B. A., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat. Vol. 19, P. 553—576, 1931/32. — Eilender W., Fry A. u. Gottwald A., Stahl u. Eisen, Bd. 54, S. 554—564, 1934.

(наряду с уже давно известными гейслеровыми сплавами) новые стали для постоянных магнитов (ср. разд. 75), основанные на дисперсионном выделении, так же как и некоторые специальные сплавы в технике связи.

Особенно сложные соотношения получаются, наконец, при наложении различных напряжений, например от холодной обработки и выделения¹. Вследствие этого могут образоваться выделения с некоторым преимущественным направлением внутренних натяжений. Такое явление имеет техническое применение в недавно разработанном изоперме (ср. разд. 73).

Если мы обратимся к описанию применяемых в технике магнитных материалов, то их целесообразно разделить на две группы² в соответствии с двумя противоположными состояниями: с узкой и широкой петлей гистерезиса. Узкая петля гистерезиса необходима для якорей и сердечников динамомашии, которые должны сильно намагничиваться в возможно малых полях и иметь малые потери при перемагничивании. Широкая петля (высокая остаточная индукция и коэрцитивная сила) требуется прежде всего для постоянных магнитов, которые должны сохранять сообщенное им однажды намагничение. В техническом языке обе группы различаются как мягкие (высокопроницаемые) и твердые магнитные материалы. Некоторые сплавы отличаются помимо того особыми магнитными свойствами.

71. Мягкие магнитные материалы

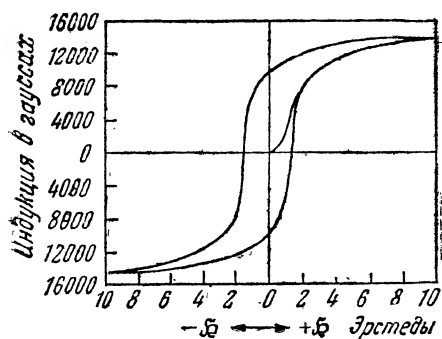
Чтобы свести к минимуму потери на гистерезис, необходимо согласно вышесказанному отсутствие в материале натяжений как структурных (вследствие гетерогенных примесей, холодной обработки и т. д.), так и вызываемых магнитострикцией. Этому требованию удовлетворяют лишь возможно чистые металлы или твердые растворы в подходящем с указанной точки зрения состоянии. Под таким углом и следует понимать все вопросы состава, очистки и термической обработки сплавов. В случаях когда не предъявляется особых требований к механическим свойствам и к ходу проницаемости в слабых полях, нелегированное железо вследствие высокого насыщения (21 600 гаусс) имеет наибольшие преимущества как материал для магнитопровода. Фиг. 211 показывает приблизительный ход кривой намагничения железа. В то время как выше перегиба различные сорта железа лишь несущественно отличаются друг от друга, ход кривой в начальной и средней частях, характеризующийся величинами начальной проницаемости μ_0 , максимальной проницаемости $\mu_{\max}$ и коэрцитивной силы H_c , может различаться в широких пределах в зависимости от степени чистоты металла и в особенности от содержания углерода и кислорода. Техническое мягкое железо с содержанием менее 0,01% С имеет μ_0 400, $\mu_{\max}$ 6000—8000, $H_c \sim 0,7$ эрстед, переплавленное в вакууме электролитическое железо имеет $\mu_0 \sim 600$, $\mu_{\max}$ 15 000, $H_c \sim 0,4$ эрстед. Железо очень высокой чистоты, с $\mu_0 \sim 2000$, в последнее время изготавливается в технических

¹ Köster W., Z. Metallkde, Bd. 23, S. 176—177, 1931. — Dahl O. u. Pfaffenberger J., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 527—530, 543—549, 559—563, 1934. — Kersten M., Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 13 III, S. 1—10, 1934.

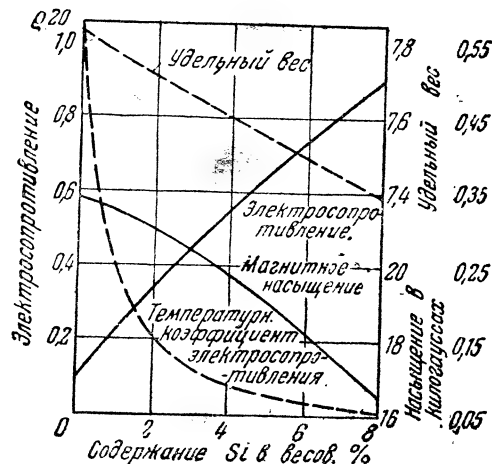
² Messkin-Kussmann, „Ferromagnetischen Legierungen“.

масштабах путем спекания порошка железа, полученного химическим путем (карбонильное железо)¹

В конструкциях, к которым предъявляются высокие механические требования, употребляются сорта железа, более богатые углеродом (стальное литье и чугуны), вследствие чего понижаются как насыщение, так и одновременно из-за гетерогенной структуры и проницаемость. Падение проницаемости зависит от количества и формы углерода (цементит или графит). Во всех случаях намагничивания переменным током (динамомашин, трансформаторы) чистое железо непригодно вследствие малого электросопротивления и связанных с ним потерь на вихревые токи. Для этих целей более всего употребляется железо с добавкой 0,5—4,5% Si, впервые введенное в технику Гумлихом. Помимо уменьшения потерь на токи Фуко кремний способствует металлургической очистке железа (раскисление) и благоприятно влияет на



Фиг. 211. Петля гистерезиса литой стали.



Фиг. 212. Свойства железокремнистых сплавов.

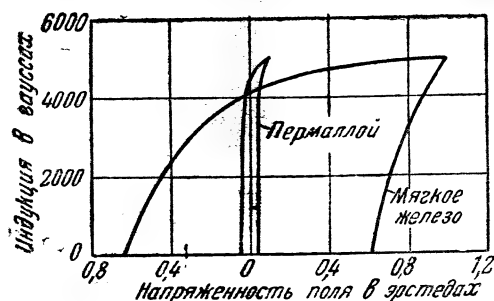
структуру (переводит цементит в углерод отжита). Фиг. 212 наглядно представляет влияние кремния на физические свойства железа. В электротехнике кремнистое железо употребляется лишь в виде листов (DIN — VDE 6400) четырех различных сортов, отличающихся содержанием кремния. Петли гистерезиса этого материала соответствуют очень хорошему мягкому железу, а общие потери при толщине 0,35 мм и индукции 10 000 гаусс составляют только около 1 W/кг (у высоколегированного кремнистого железа) против 7—8 W/кг у обычного железа.

72. Железоникелевые сплавы с высокой проницаемостью

Для определенных назначений в технике связи, для радиотрансформаторов, реле, измерительных трансформаторов и т. д., т. е. там, где рабочие токи очень малы, весьма важно иметь материалы, обладающие возможно лучшими магнитными характеристиками уже в очень слабых полях, т. е. в области начальной проницаемости, причем дальнейший ход кривой намагничивания не имеет существенного значения.

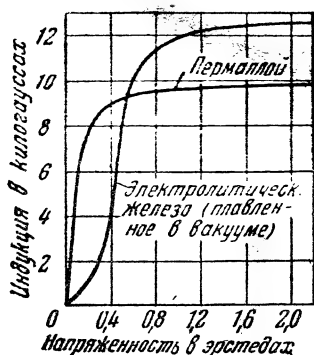
¹ Buddenberg O., Duftschmidt F. u. Schlecht L., Festschrift Heraeus-Vakuumschmelze, S. 74—80, Hanau 1933.

Исследования последнего десятилетия показали, что железоникелевые сплавы с 35—90% Ni особенно отличаются от технического железа значительно повышенными величинами начальной и максимальной

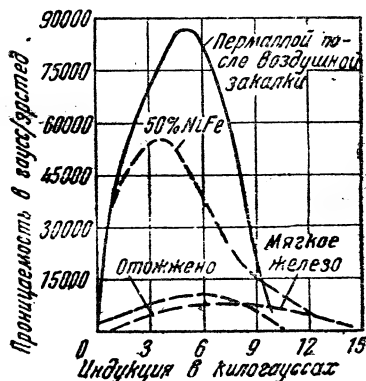


Фиг. 213. Петли гистерезиса пермаллоя и мягкого технического железа (по Иенсену).

малых полей значительно круче, т. е. величина начальной и максимальной проницаемости во много раз больше (ср. фиг. 216).



Фиг. 214. Кривые индукции пермаллоя и электролитического железа.



Фиг. 215. Кривые проницаемости железоникелевых сплавов.

Ясно выраженное наибольшее значение максимальной проницаемости обнаруживается при содержании около 78% Ni. Далее для этих

¹ Arnold H. D. u. Elmen G. W., J. Franklin Inst., Vol. 195, P. 621—632, 1923. — Vensen T. D., J. Franklin Inst., Vol. 199, P. 333—342, 1925; Met. Progr., Vol. 21, 6, P. 28—34, 70, 1932. — Buckley O. E., u. Mc Keehan L. W., Physic. Rev. Vol. 26, P. 261—273, 1925. — Gumlich E., Z. techn. Physik, Bd. 6, S. 670—682, 1925. — Gumlich E., Steinhaus W., Kussmann A. u. Scharnow B., Elektr., Nachr.-Techn., Bd., S. 83—100, 1928, Bd. 7, S. 231—235, 1930. — Elmen G. W., J. Franklin Inst., Vol. 207, P. 583—617, 1929. — Honda K., Z. Physik, Bd. 67, S. 808—811, 1931; Sci. Ren. Tôhoku Univ., Vol. 20, P. 731—735, 1931. — Lichtenberger F., Ann. Physik (5), Bd. 15, S. 45—71, 1932. — Dahl O., Z. Metallkde., Bd. 24, S. 107—111, 1932. — Dahl O. u. Pfaffenberger J., Z. Metallkde., Bd. 25, S. 241—245, 1933. — Kussmann A., Scharow B. u. Steinhaus W., Festschrift Heraeus-Vakuumschmelze, S. 310—338, Hanau 1933. — Auwers O. v. u. Kühlwein H., Ann. Physik (5), Bd. 17, S. 121—145, 1933. — Bosorth O., Dillinger u. Kelsall G. A., Physik, Rev., Vol. 45, P. 742, 1934. — Kelsall G. A., Physiks, Vol. 5, 170, 1934.

пермаллоидных сплавов характерно, что наилучшие свойства получаются только после определенной термической обработки, заключающейся в довольно быстром охлаждении на воздухе. Петли гистерезиса пермаллоя и мягкого железа представлены на фиг. 213.

Причину хороших магнитных свойств (отсутствие гистерезиса) никелевожелезных сплавов в разбираемом диапазоне, с одной стороны, следует видеть в большой способности правильной гранецентрированной решетки растворять составные элементы сплава и загрязнения, которые таким образом входят в твердый раствор, и поэтому не оказывают влияния на гистерезис. Кроме того, для получения предельных значений при 78% Ni решающую роль играет отсутствие магнитоstriction и связанных с ней натяжений (при 78% Ni магнитоstriction переходит от положительных значений у железа к отрицательным у никеля).

Что касается образования упорядоченного распределения атомов, которое по исследованиям Иенсена и Даля имеет место в системе железо — никель, то еще неясно, сказывается ли оно благоприятно и в какой мере.

Зависимость проницаемости от термической обработки объясняется прежде всего мелкодисперсными примесями, которые при быстром охлаждении остаются в растворе, тогда как при медленном выпадают, соответственно расширяя петлю гистерезиса.

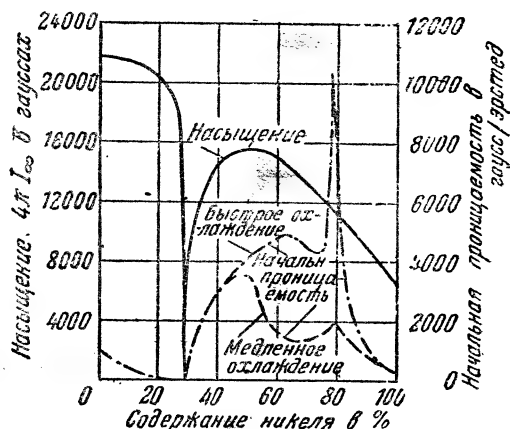
Американскими исследованиями недавно было показано, что путем термической обработки в магнитном поле можно получить значительно увеличенные максимальные проницаемости. Это увеличение получается благодаря окончательному устранению магнитоstrictionных натяжений.

В практике наряду с пермаллоем успешно применяются сплавы, содержащие приблизительно 50% Ni, у которых более высокое насыщение и меньшая стоимость, а также сплавы промежуточного состава.

Технические сплавы содержат, кроме того, ряд других элементов, улучшающих обрабатываемость и понижающих электропроводность, а тем самым и потери при переменном токе.

Таковы получаемые на базе пермаллоя: муметалл (5% Cu), пермаллой С (с молибденом), хромопермаллой, меганерм (с марганцем) и на базе 50% сплава: инвариант, гайперник, коперник и пермепоп. Эти сплавы частично требуют несколько иной термической обработки.

Применяя мягкие магнитные материалы, следует помнить, что всякие механические напряжения и особенно холодная обработка, как уже было сказано, связаны с понижением проницаемости и расширением петли гистерезиса¹. В наиболее сильной степени это относится к же-



Фиг. 216. Насыщение и начальная проницаемость железоникелевых сплавов.

¹ Binnie D., J. Roy techn. College, Glasgow, P. 5—7, 1925.

лезоникелевым сплавам высокой проницаемости, в которых даже самые малые, едва ли учитываемые в практике упругие напряжения приносят исключительный вред, снижая начальную проницаемость до долей исходной величины. Поэтому для устранения всех напряжений следует сердечники из мягких магнитных материалов после окончания механической обработки отжигать и в дальнейшем соблюдать большую осторожность, чтобы избежать новых пластических деформаций.

73. Сплавы с особыми свойствами

Особенно высоким насыщением обладают железокобальтовые сплавы с 30—35% Со, применяемые для полюсных наконечников в электромагнитах¹. Их насыщение приблизительно на 10% больше, чем у чистого железа.

Причина такого своеобразного явления еще не выяснена; возможно, что здесь происходят процессы упорядочения внутри решетки² (ср. разд. 25). Сплавы с возможно более постоянной проницаемостью и минимальной остаточной индукцией (наивысшей устойчивости, т. е. нечувствительности к воздействию посторонних полей) применяются в технике связи для сердечников пупиновских катушек.

Раньше для этих целей употреблялись прессованные сердечники из смеси изолирующей массы с металлическими частицами (порошковые сердечники)³, но в последнее время путем сильной холодной обработки определенных лезоникелевых сплавов, содержащих медь, удалось получить металл с такими же свойствами⁴.

В результате такой обработки кривая намагничивания приобретает наклонное положение, что можно приписать ориентированному дисперсионному выделению частиц меди, образующих некубическую волокнистую или слоистую текстуру с однородным напряженным состоянием вдоль одной оси.

Аналогично, хотя и более сложно, происходит процесс в тройных сплавах системы никель — железо — кобальт, так называемых пермин-варах, где после многодневного отпуска при 450° получается очень искаженная кривая намагничивания с прямолинейным подъемом начальной кривой⁵. Это явление также связано с процессами дисперсионного твердения или упорядочения (образование тройной сверхструктуры).

Сильную температурную зависимость намагничивания, используемую для различных случаев термокомпенсации измерительных инструментов и т. д., показывают все сплавы с точкой Кюри, лежащей лишь немного выше комнатной температуры. Обычно для этой цели употре-

¹ Cp. Kühlwein H., Physik, Z., Bd. 31, S. 626—640, 1930.

² Kussmann A., Scharnow B. u. Schulze A., Z. techn. Physik, Bd. 10, S. 449—460, 1932; Auwers O. v. u. Kühlwein H., Ann. Physik., (5), Bd. 17, S. 107—120, 1933.

³ Cp. Deutschmann W., Elektr. Nachr. Techn., Bd. 9, S. 421, 1932.

⁴ Dahl O., Pfaffenberger J. u. Sprung H., Elektr. Nachr. Techn., Bd. 10, S. 317—332, 1933. — Dahl O. u. Pfaffenberger J. Metallwirtsch., Bd. 13, S. 527—530, 559—563, 1934; Z. techn. Physik, Bd. 15, S. 99—106, 1934. — Kersten M., Z. techn. Physik, Bd. 15, S. 249—256, 1934; Wiss. Veröff. Siemens-Konz., Bd. 13, III, S. 1—10, 1934.

⁵ Elmen G. W., J. Franklin Inst., Vol. 206, P. 317—338, 1928; Vol. 207, P. 583—617, 1929. — Kühlwein H., Physik, Z. Bd. 31, S. 626—640, 1930; Wiss. — Veröff. Siemens-Konz., Bd. 102, S. 72—88, 1931, Auwers O. v. u. Kühlwein H., Ann. Physik (5), Bd. 17, S. 121—145, 1933.

бляются медноникелевые сплавы, содержащие около 35% Cu и железоникелевые с 30% Ni.

Немагнитными сталями являются все сплавы с большим процентом железа при аустенитной структуре, т. е. кубической гранецентрированной решетке (ср. разд. 58), для чего необходимо содержание около 27% Ni (ср. фиг. 186) или 15% Mn. Стали с высоким содержанием хрома после закалки также делают аустенитными. Все эти материалы применяются для частей электрических машин, которые наряду с немагнитностью должны обладать большой прочностью. Железоникелевые сплавы с малым содержанием углерода не являются устойчивыми, так как при понижении температуры или в случае холодной обработки переходят в магнитную α -фазу, как это уже указывалось в разд. 61. С другой стороны, стали, в которых аустенитная структура зафиксирована путем закалки, при нагреве могут стать магнитными. Устойчивость аустенита достигается прибавлением марганца к никелевым сталям. Высоколегированные хромоникелевые стали с содержанием более 15% Cr (ср. разд. 62) обладают совершенным постоянством до 900°, но зато хуже обрабатываются.

74. Мартенситные стали для постоянных магнитов

В противоположность мягким магнитным материалам от сталей для постоянных магнитов требуется, чтобы после намагничения они сохраняли возможно больший и неизменный остаточный силовой поток, т. е. были нечувствительны к размагничивающим влияниям. Среди факторов, стремящихся снизить остаточное намагничение, важнейшим является размагничивающее поле самого магнита, которое действует тем сильнее, чем меньше его относительная длина.

Вследствие этого для изготовления достаточно сильных коротких магнитов, наряду с остаточной индукцией, требуется также возможно большая коэрцитивная сила. Поэтому мерой пригодности данной стали, т. е. количества заключенной в ней магнитной энергии, служит произведение обеих величин $B_r \cdot H_c$ или $(B \cdot H)_{\max}$, т. е. максимальное значение площади прямоугольника, вписанного в фигуру, образованную осью B , осью H и отрезком кривой намагничения от $H = 0$ до $H = -H_c$.

С точки зрения металлофизики требование широкой петли гистерезиса равносильно наличию неоднородностей и искажений решетки, имеющих определенную величину и распределение. До того, как это стало известно, единственным путем изготовления магнитных сталей был перевод их в твердое мартенситное состояние.

Механическое и магнитное твердение стали, как это уже подробно описано в разд. 29, основано на том, что в углеродистых сталях при закалке устойчивая при высоких температурах аустенитная структура может перейти в некоторую промежуточную.

Этот мартенсит стоит очень близко к обычной ферритной структуре; он тоже магнитен, но отличается исключительно сильными искажениями решетки (закалочные трещины) и закалочными напряжениями.

Обычная углеродистая сталь с содержанием около 0,9% C, коэрцитивной силой порядка 60 эрстед и остаточной индукцией 10 000 гаусс находит в практике лишь незначительное применение для магнитных целей из-за того, что ее структура при нагревах и сотрясениях при комнатной температуре не остается постоянной, а изменяется (старение). Малолегированные стали в этом отношении лучше, причем благо-

приятное влияние примесей основано, повидимому, с одной стороны, на повышении устойчивости мартенсита, а с другой — на еще не вполне объясненном влиянии двойных карбидов. Такова вольфрамовая сталь, содержащая 5—6% V. Несмотря на все растущее значение высоколегированных сталей, вольфрамовая сталь еще на сегодня является наиболее употребительной магнитной сталью в тех случаях, когда габарит и вес магнита не играют особой роли. Ее коэрцитивная сила и остаточная индукция лишь немного больше, чем у углеродистой стали, но зато явления старения значительно слабее. То же можно сказать о хромистых сталях, которые несколько дешевле, но в технологическом отношении более трудны.

Стальями большей мощности являются прежде всего кобальтовые стали с содержанием 5—35% Co («коэрцит», сталь KS). С увеличением содержания кобальта коэрцитивная сила пропорционально растет и достигает максимальной величины около 220 эрстед. Большая мощность кобальтовых сталей делает их особенно пригодными для коротких магнитов, где до последних лет они являлись единственным материалом.

Термическая обработка мартенситных магнитных сталей связана с многими трудностями. Температура закалки различна для разных сортов стали в зависимости от состава (850—1000°). Значительный переход за температуру закалки и слишком большая выдержка в определенной температурной области ухудшают магнитные характеристики (перегрев стали), что объясняется укрупнением зерна и распадом двойных карбидов.

И другие превращения в сплавах, если они приводят к магнитным фазам, действуют так же, как и мартенситные превращения. Так, в железоплатиновых сплавах (с 50 атомными % или 75 весовыми % Pt) переход правильной гранцентрированной решетки в правильную пространственнотцентрированную связан с подъемом коэрцитивной силы до 1500 эрстед при остаточной индукции 4000 гаусс¹.

75. Магнитные стали с дисперсионным выделением

Другой путь получения магнитных сталей состоит в создании ферромагнитных сплавов, способных при соответствующей термической обработке к дисперсионному выделению. Классическим примером влияния такой гетерогенной реакции на магнитные свойства служат типичные явления при старении гейслеровых сплавов (ср. разд. 76), однако эти сплавы, известные уже около 30 лет, несмотря на относительно высокую коэрцитивную силу не имеют никакого практического значения вследствие слишком малой остаточной индукции. Благодаря многочисленным исследованиям последних лет удалось объяснить для сталей принципиальные связи между процессами дисперсионного выделения и магнитным гистерезисом (коэрцитивная сила). При этом оказалось, что железо и никель сами по себе, так же как и железоникелевые сплавы, путем добавления определенных примесей становятся способными к дисперсионному выделению, однако получаемые магнитные характеристики ниже, чем у мартенситных сталей², вследствие чего эти материалы не имеют применения в качестве магнитных сталей.

¹ Graf L. u. Kussmann A., еще не опубликовано.

² Ср. Seljesater K. S. u. Rogers B. A., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat, Vol. 19, P. 553—576, 1931/32. — Wasmuth R. Arch. Eisenhüttenwes., Bd. 5, S. 45—56, 1931/32. — Köster W., Z. Elektrochem., Bd. 38, S. 549—553, 1932; Stahl u. Eisen Bd. 53, S. 849—856, 1933.

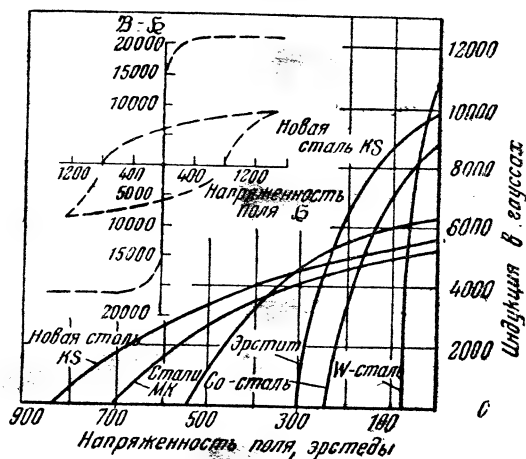
Значительно лучшие свойства получаются в некоторых тройных сплавах. На этом пути удалось получить магнитные стали со значительно большей коэрцитивной силой, позволяющие при одинаковой мощности применять значительно меньшие магниты и соответственно при одинаковых размерах иметь большую мощность. Кроме того, вследствие высокой температуры дисперсионного выделения их преимуществом является устойчивость против воздействия температуры. Высокая коэрцитивная сила обеспечивает большую устойчивость против воздействия магнитных полей. Из таких известных до сих пор сплавов, пригодных для технического применения, можно назвать, во-первых, исследованные Кестером железокобальтовые сплавы с добавкой молибдена или вольфрама (эрстит), у которых коэрцитивная сила с 20 единиц в закаленном состоянии при отпуске¹ поднимается до 300; затем сплавы Мишима или МК-стали, состоящие в основном из железа, никеля и алюминия и поэтому более дешевые (60—70% Fe, 10—40% Ni, 1—20% Al и 0,5—40% Co, в среднем: 63% Fe, 25% Ni и 12% Al). Коэрцитивная сила этих сталей после медленного охлаждения может в литом виде достигать 700 эрстед².

Некоторым недостатком последней стали является невозможность обработки ее как давлением, так и режущим инструментом и, кроме того, известная трудность отливки; однако это не особенно важно, так как высококачественные магниты имеют применение лишь в виде коротких брусков простой формы.

Еще большие коэрцитивные силы наблюдали Хонда, Масумото и Сиракава на железных сплавах, содержащих 15—36% Co, 10—25% Ni и 8—25% Ti, вызывающего дисперсионное выделение (новая сталь KS)³.

После закалки с высоких температур достигались коэрцитивные силы до 900 эрстед, при остаточной индукции до 6000 гаусс, однако эти сплавы также трудно куется и вследствие содержания кобальта дороги.

Из фиг. 217, дающей обзор кривых размагничивания важнейших магнитных сталей, видны постепенно достигавшиеся успехи.



Фиг. 217. Кривые размагничивания магнитных сталей.

76. Гейслеровы сплавы

Как уже упоминалось в разд. 69, ферромагнетизм получается не только в сплавах ферромагнитных металлов, как железо, никель и ко-

¹ Seljesater K. S. u. Rogers B. A., Trans. Amer. Soc. Stl. Treat., Vol. 19, P. 553—570, 1931/32. — Köster W., Stahl u. Eisen, Bd. 33, S. 849—856, 1933. — Rogers G. A., Met. & Alloys, Vol. 4, P. 69—73, 1933.

² Cp. Köster W., Stahl u. Eisen, Bd. 33, S. 849—856, 1933. — Honda K., Metallwirtsch., Bd. 13, S. 425—427, 1934, далее Stahl u. Eisen, Bd. 53, S. 79, 1933.

³ Honda K., Masumoto H. u. Shirakawa, J. Sci. Rep. Tôhoku Univ. Vol. 23, P. 365—373, 1934. — Honda K., Metallwirtsch., Bd. 13, 425—427, 1934.

балът, но и во многих сплавах марганца, который является соседом железа в периодической системе, и в меньшей мере в сплавах другого соседа железа — хрома.

Среди этих сплавов открытые в 1899 г. Ф. Гейслером сплавы железо — алюминий — марганец до последних лет особенно привлекали внимание исследователей¹. Вследствие малого насыщения, составляющего 5000 гаусс, т. е. около $\frac{1}{4}$ насыщения железа, гейслеровы сплавы не имеют практического значения, однако их исследование очень способствует пониманию ферромагнитных явлений и их зависимости от строения.

Первые капитальные исследования медноалюминиевомарганцевых сплавов, проведенные главным образом в университете в Марбурге (1903—1914), показали, что на тройной диаграмме состояния область магнитных сплавов простирается в виде клина². Максимум намагниченности получается всегда при 25 атомных % Al, т. е. при простом стехиометрическом составе $(\text{CuMn})_3\text{Al}$. Напротив, в системе медь — марганец ферромагнетизма не получается³. Зависимость магнетизма от термической обработки оказалась весьма сложной. После закалки от температур выше 600° все сплавы немагнитны. При отпуске они становятся ферромагнитными, причем особенно Таке удалось путем исследования различных температур отпуска различить здесь два строго отличных один от другого процесса⁴. При приблизительно 100° наступает ферромагнетизм с узкой петлей гистерезиса. Это указывает, что ферромагнетизм связан с появлением ряда твердых растворов между соединениями Cu_3Al и Mn_3Al — $(\text{Cu}, \text{Mn})_3\text{Al}$. При 250° получается дополнительное расширение петли гистерезиса, связанное с полимеризацией.

В последнее десятилетие благодаря данным, полученным современными методами, это представление изменилось. Из большого количества работ, частью кажущихся противоречащими друг другу, во-первых, оказалось, что ферромагнетизм появляется только в области тройной β -фазы с кубической пространственноцентрированной структурой⁵, поэтому истинное химическое соединение вопреки прежним взглядам не имеет места. О. Гейслер затем показал, что ферромагнетизм получается без перекристаллизации⁶. Далее, путем рентгенографических исследований как магнитных, так и немагнитных сплавов было доказано, что составу $(\text{Cu}, \text{Mn})_3\text{Al}$ всегда соответствует упорядоченная решетка⁷. Более новые работы О. Гейслера и других авторов дополнительно установили, что основная решетка соответствует сплавам состава Cu_2MnAl . Эта решетка имеет двойную сверхструктуру, т. е. атомы марганца упорядоченно располагаются в уже упорядоченной решетке Cu_3Al (простая сверхструк-

¹ Heusler F., Z. Angew. Chem., Bd. 17, S. 260—264, 1904; Z. Physik, Bd. 10, S. 403—404, 1922; Z. anorg. u. allg. Chem., Bd. 171, S. 146—162, 1928. — Heusler F. u. Take E., Physik, Z., Bd. 13, S. 897, 1912.

² Cp. Auwers O. V. Z. anorg. allg. Chem., Bd. 108, S. 49, 1919.

³ Valentiner S. u. Backer G., Z. Physik, Bd. 80, S. 735—754, 1933., Bd. 82, S. 833, 1933.

⁴ Take E., Götting. Abh., Bd. 8, Nr. 2 Verh. dtsch. physik. Ges., 1911; Bd. 12, S. 1059, 1910.

⁵ Krings W. u. Ostmann W., Z. anorg. allg. Chem., Bd. 163, S. 145—164, 1927.

⁶ Heusler O., Z. anorg. allg. Chem., Bd. 159, S. 37—54, 1926, Bd. 171, S. 126—142, 1928.

⁷ Potter H. H. Proc. Phys. Soc., Vol. 41, P. 135, 1929. — Persson E., Z. Physik, Bd. 57, S. 111—133, 1929; Z. Physik. Chem. Abt. B, Bd. 9, S. 25—42, 1930.

тура) путем замены определенных атомов меди¹ (ср. фиг. 80). Исходя из этого, он вывел, что в закаленном немагнитном состоянии нет полного упорядочения, т. е. получается промежуточное состояние со степенью «неупорядочения» около 30%. При старении ферромагнетизм появляется, когда устанавливается совершенный порядок и каждая частичная решетка составляется из атомов только одного рода. Таким образом, ферромагнетизм связан с полным порядком, и всякая неупорядоченность, вызвана ли она нагревом или отклонением от стехиометрического состава Cu_2MnAl , снижает его.

Расширение петли гистерезиса при повышении температуры отпуска в настоящее время также объясняется кристаллографически. Здесь речь идет об гетерогенной реакции, связанной с внутрикристаллическими напряжениями, а именно с эвтектоидным распадом β -фазы при более высоких температурах². Особенно сильно воздействие этого процесса в аналогичных серебряноалюминиевомарганцевых сплавах, где наблюдались коэрцитивные силы выше 5000 эрстед³.

Очень сходно с этими сплавами ведут себя также сплавы медь — олово — марганец вблизи состава Cu_2MnSn , которые по исследованиям Семма⁴ равным образом делаются, сильно ферромагнитными и согласно О. Гейслеру⁵ построены так же, как и Cu_2MnAl .

¹ Heusler O., Z. Metallkde, Bd. 33, S. 274—278, 1933; Ann. Physik (5), Bd. 19, S. 155—201, 1934. — Valentiner. S. u. Becker G., Z. Physik, Bd. 83, 3371—403, 1933. — Bradley A. J. u. Rogers J. W., Proc. Roy. Soc., London (A), Vol. 144, P. 340—359, 1934.

² Heusler O. u. Dönnges E., Z. anorg. allg. Chem., Bd. 171, S. 26, 1928. — Kussmann A. u. Scharnow B., Z. Physik, Bd. 47, S. 770—785, 1928.

³ Potter H., Philosoph. Mag., Vol. 12, P. 255, 1931.

⁴ Semm A., Verh. dtsch. physik. Ges., Bd. 16, S. 971, 1914.

⁵ Heusler O., Z. Metallkde, Bd. 33, S. 274—278, 1933; Ann. Physik (5), Bd. 19, S. 155—201, 1934.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авиональ 119
- Алюдур 112
- Алюман 122
- Алюмилит метод 134
- Альбондур 134
- Альдадь 118
- Альдрей 72, 113
- Альклед 134
- Альмелек 113
- Альсикром 170
- Алюминий и железо 109 и след., 122, 130
 - и кобальт 130
 - и кремний 109 и след. 130
 - и магний 130
 - и марганец 130
 - и сурьма 130
 - и титан 109, 112
 - и хром 130
 - коррозия 110, 130
 - механические свойства 112
 - проводимость 111
- Алюминийбериллиевые сплавы 122
- Алюминиевая бронза (см. медноалюминиевые сплавы)
- Алюминиевые кабели со стальным сердечником 113
- Алюминиевокальциевые сплавы 113
- Алюминиевокремниевые сплавы 15, 49, 110 и след. 117, 130
- Алюминиеволитиевые сплавы 15, 113, 121, 122
- Алюминиевомагниеиые сплавы, выделе-
ние 59, 61, 137
 - диаграмма состояния 136
 - коррозия 61, 135 и след.
 - свойства 59, 135 и след.
 - термическая обработка 46, 56, 127
 - и железо 135
 - и кремний 135
 - и марганец 135
 - и сурьма 135
 - и хром 135
 - и цинк 15, 54, 121
- Алюминиевомарганцевые сплавы 14, 47, 122
- Алюминиевомедномагниеиые сплавы,
выделение 53, 58, 132
 - диаграмма состояния 117, 126
 - коррозия 61, 119, 130 и след.
 - литье и обработка 69, 123 и след. 129, 130, 134
- отжиг 124
- плакировка 133
- свойства 58, 61, 69 119, 129, 130
- состав 118, 119, 133
- улучшение 59, 65, 123, 124 и след. 129
- и железо 14, 119, 133
- и кадмий 134
- и кремний 14, 68, 119, 126, 133
- и марганец 119, 133
- и никель 119, 120
- и цинк 134
- Алюминиевомедные сплавы диаграмма
состояний 15, 117, 126
 - выделение 40, 68, 119, 120, 132
 - коррозия 61, 115, 121, 130
 - свойства 64, 67, 114, 115, 117 и след. 121
 - улучшение 64, 67, 117
 - и железо 68
 - и марганец 118
 - и кремний 118, 126
- Алюминиевониккетевые сплавы 120, 121, 123
- Алюминиевосеребряные сплавы 34, 40, 122
- Алюминиевоцинковые сплавы 14, 15, 106 и след. 122, 123
- Алюминиевые сплавы 64, 71, 112 и след.
- Алюминиевые сплавы с силицидом
магния, выделение 15, 40
 - диаграмма состояния 15, 16, 113, 126
 - коррозия 118, 130
 - свойства 114, 116 и след.
 - улучшение 16, 114, 127
 - и кремний 16, 116, 115, 130
 - и магний 17, 116
 - и марганец 116
 - и титан 116
- Алюминиевохромовые сплавы 122
- Алюминиевоцинковые сплавы 15, 16; 108, 121, 122
- Анодное окисление 135
- Аномалии 32, 57, 187, 199
- Антикородаль 116, 136
- Аустенитная сталь 184
- Аэрон 117
- Бенгю-метод 134
- Бериллиевая бронза (см. меднобериллиевые сплавы)

Бирма-брайт 136.
Бондур 119
Бондурит 134
Бронзы (см. меднооловянные сплавы)
Бронза-Изма 142
Бронзы PMG-142

Ведал 134
Видманштеттова структура 28
Воздушное охлаждение 66
Вольфрам 74, 76

Гайперник 211
Гейслера сплавы 86, 215 и след.
Геркулой 142
Гидроналиум (Гидрональ) 137
Граница растворимости, определение
48 и след.

Дисперсное выделение 58, 214
Диффузия 27, 47, 121
Доу-металл 138
Дураламин (см. алюминиевомедномаг-
ниевые сплавы) 118 и след.
Дурапылат 134
Дураналиум (Дураналь) 137

ЕС 124 — сплавы 116

Железо, технически чистое, 41, 57, 177, 191
— выделение 173 и след.
— магнитные свойства 174, 200, 202, 207, 209, 213
— превращения 22, 36, 40, 74, 94, 175
— старение 14, 70, 171 и след.
— и алюминий 14, 172, 174, 178
— и азот 41, 57, 175 и след. 178, 180
— и ванадий 174, 176
— и кислород 174, 176, 207
— и сера 174, 176
— и титан 174, 176, 193
— и углерод 41, 49, 173 и след. 176 и след. 192, 207
— и фосфор 41, 175, 176, 179
— и циркон 174, 176

Железоалюминиевые сплавы 85, 176, 178, 179, 182, 194, 215

Железобериллиевые сплавы 176, 193

Железоборные сплавы 176, 179, 193

Железованадиевые сплавы 92, 171, 179, 183, 193, 205

Железовольфрамовые сплавы 95, 176, 178, 179, 182, 183, 194, 214, 215

Железокремниевые сплавы 85, 176, 179, 182, 208

Железкокобальтовые сплавы

— диаграмма состояний 84, 176, 177
— магнитные свойства 194, 205, 212, 215
— превращения 84, 87, 95, 177, 205, 212
— улучшение 194

Железкокобальтовые сплавы

— алюминий 16, 178, 179, 215
— и вольфрам 178, 194, 215
— и марганец 177, 179

— и молибден 179, 194, 215

— и никель 96, 177, 216

— и углерод 178

— и хром 179, 180

Железомарганцевые сплавы

— диаграмма состояний 95, 176, 185

— превращения 95, 176, 179, 182, 185

— свойства 183, 187, 213

— и кобальт 96, 179

— и молибден 193

— и никель 187, 193, 213

— и титан 193

— и углерод 178, 187

Железомолибденовые сплавы 176, 178, 179, 184, 194, 215

Железоникелевые сплавы (см. также никельжелезные сплавы)

— диаграмма состояний 13, 95, 176, 184

— магнитные свойства 186, 201, 205 и след. 213, 215

— механические свойства 184, 187

— превращения 13, 41, 39, 95, 176, 183, 185

— улучшаемые 193, 194, 213, 214

— и алюминий 15, 97, 179, 194, 215

— и бериллий 193

— и вольфрам 179, 184

— и кобальт 96, 178, 215

— и марганец 186, 194, 211, 213

— и медь 193, 211

— и молибден 184, 194, 211

— и титан 194

— и углерод 178

— и хром (см. железохромоникелевые сплавы)

Железоплатиновые сплавы 176, 205, 214

Железотитановые сплавы 176, 194, 215

Железоуглеродистые сплавы (см. также железо)

— аустенит 23, 28, 75, 96, 180 и след.

— диаграмма состояния 96, 176, 178 и след.

— закалка 46, 181 и след. 214

— магнитные свойства 204, 206, 208, 213

— маргенсит 28, 30, 35, 75, 96, 98, 181, 206, 213

— отжиг 180, 181

— перлит 97, 181, 182

— превращения 24, 27, 36, 55, 100, 177, 181, 184

— раскисление 14

— силенокость 14

— старение 14, 213

— хрупкость при отпуске 175

— цементит 53, 102, 180, 204, 207, 209

— эвтектоидный распад 13, 16, 24, 97 и след. 180 и след.

— и азот 174, 179

— и алюминий 174, 179

— и бериллий 193

— и бор 179

— и вольфрам 179, 184, 214

— и кобальт (см. железкобальтовые сплавы)

— и кремний 179

- и марганец (см. железомарганцевые сплавы)
- и медь 712, 178, 193
- и молибден 179, 184
- и никель (см. железоникелевые сплавы)
- и титан 174, 193
- и фосфор 179
- и хром (см. железохромовые сплавы)
- и циркон 174
- и присадки 96, 144, 177 и след. 182, 184, 193

Железохромовые сплавы

- и диаграммы состояний 176
- закалка 182
- коррозия 188, 191
- магнитные свойства 170, 205, 213, 214
- превращения 92, 170, 177, 182, 205
- и алюминий 170
- и бериллий 193
- и вольфрам 194
- и кобальт 179, 180
- и молибден 178, 194
- и никель (см. железохромникелевые сплавы)
- и углерод 180, 188

Железохромникелевые сплавы

- аустенитные 184, 188, 211
- диаграмма состояний 189 и след. 179, 189
- жароустойчивые 169 и след. 188
- коррозия 14, 62, 63, 155 и след.
- немагнитные 186, 211
- удлучшаемые 193
- холоднодеформируемые 180, 189 и след.
- с различным содержанием никеля 188 и след.
- и присадки 14, 62, 169, 188, 190, 193
- и углерод 14, 189, 190 и след.

Золотожелезные сплавы 162

Золотомарганцевые сплавы 85, 90, 162

Золотомедные сплавы

- AuCu 17, 24, 29, 30, 37, 39, 41, 82 и след. 91 и след. 157 и след.
- AuCu₂ 17, 19, 82 и след. 86 и след. 157 и след.
- свойства 82, 86, 90, 157 и след.
- удлучшение 17, 30, 90, 157
- и никель 161
- и палладий 89, 160
- и платина 18, 159
- и серебро 17, 159, 160
- и цинк 160

Золотоникелевые сплавы 12, 161

Золотопалладиевые сплавы 15, 160, 162

Золотоплатиновые сплавы 12, 15, 159, 160, 162

Золотосеребряные сплавы 17, 43, 157, 159, 160

Золотоцинковые сплавы 159, 160, 161, 162, 202

Игедур 118

Игрек-сплав 121, 123

Изима-бронза 142

Инвар 187

Инвариант 211

Инкубационный период 69

Искажения решетки 32, 52

Интеркристаллитная коррозия 61 и след.

Кальций 74, 77

Кантал 170

Константы упругости 43, 86, 187

Конструктал 121

Контрадик 165

Коперник 211

Корсона-сплавы 143

Карбониловое железо 209

Квазибинарная система 15

Кобальт 34, 40, 73, 74, 168, 178, 201

Кобальтовые сплавы 167 и след. 178

Кобальтовая сталь (см. железокобальтовые сплавы)

Коррозия в туманной камере 131

Коррозия в шпиндельном аппарате 131

Коэрцит 214

Куниаль-сплавы 146

Купродур 144

Купро-никель 144

KS — поршневые сплавы 116

KS — сталь 214, 215

Лауталь 117

Листы триплекс 161

Лоу-экс-сплав 116

Магниеые сплавы 59, 61, 138 и след.

Мантал 122

Марганец 74, 76

Марганцевые сплавы 205

Марганцевая сталь (см. железомарганцевые сплавы)

Мартенсит (см. железоуглеродистые сплавы)

MBV — процесс 136

Мегатир 170

Мегатерм 211

Медные сплавы β -фазы 13, 22, 25, 36, 39, 104 и след.

Медноалюминиевые сплавы

— свойства 17, 151 и след. 216

— эвтектичный распад 22, 36, 40, 88, 104 и след.

— и бериллий 141

— и кобальт 146

— и марганец 86, 146, 215 и след.

— и никель 17, 18, 146

— β -фаза 85, 88, 104 и след. 216

Меднобериллиевые сплавы 45, 64, 72, 139 и след.

Медножелезные сплавы 17, 49, 142 и след. 205

Меднокобальтовые сплавы 141 и след.

Меднокремниевые сплавы 141 и след.

Медномагниеые сплавы 141 и след.

Медномарганцевые сплавы 86, 142, 147, 213 и след.

Медномышьяковые сплавы 20
 Медноникелевые сплавы 15, 17, 141 и след. 205
 Меднооловянные сплавы
 — свойства 17, 144 и след., 151 и след.
 — эвтектический распад 22, 40, 88, 104, 151 и след.
 — и алюминий 146
 — и кремний 142
 — и магний 144
 — и марганец 216, 217
 — и никель 17, 144, 145
 — и цинк 142
 Медносеребряные сплавы 12, 17, 50, 55, 56, 142, 143
 Медные сплавы с силицидом никеля 15, 145
 Медносурьмяные сплавы 20
 Медномышьяковые сплавы 20
 Меднотитановые сплавы 141, 142
 Меднофосфорные сплавы 20
 Меднохромовые сплавы 141, 142, 143
 Медноцинковые сплавы
 — α -латунь 147
 — α — β' -латунь 22, 29, 34, 36, 39, 93, 147 и след.
 — β -латунь 13, 23, 84, 87, 88, 105
 — и алюминий 147 и след.
 — и бериллий 140, 141
 — и железо 17, 142
 — и кремний 142
 — и никель 147 и след.
 — и свинец 13
 Медь и кислород 143
 Межкристаллитная коррозия 60 и след.
 Метод Гюртлера 15
 Мишима-сплавы 215
 МК-сталь 215
 Монель-металл 166
 Монтегаль 113
 Муметалл 211
 Муниц-металл 149
 Наиболее плотная упаковка 25, 35
 Напряжения 128, 132, 183, 206, 208, 213
 Ниварокс 166
 Никель 74, 76, 201, 215
 Никельалюминиевые сплавы 179, 180
 Никельбериллиевые сплавы 165
 Никель-железные сплавы
 — магнитные свойства 186
 — превращения 85, 87, 88, 205, 211
 — улучшаемые 165, 166, 212, 213
 — и бериллий 166, 187
 — и кобальт 212
 — и кремний 166
 — и медь 166, 212
 — и титан 167
 — и хром (см. железохромоникелевые сплавы)
 — никельтитановые сплавы 366
 Никелькальциевые сплавы 166
 Никелькобальтовые сплавы 212
 Никелькремниевые сплавы 59, 66, 166
 Никельмагниевого сплавы 166
 Никельмолибденовые сплавы 167

Никелевые стали (см. железоникелевые сплавы)
 Никельтитановые сплавы 167
 Никельхромовые сплавы 92, 165, 167 и след.
 Нироста 188
 Новазиль 116
 Объемные изменения 58, 128
 Олово 74, 77
 Оловянные бронзы (см. меднооловянные сплавы)
 Оловянные сплавы 197
 Оловянная чума 77
 Отжиг 47, 69
 Охлаждение на воздухе 66
 — в печи 160
 Палладиевые сплавы 15, 85, 90, 159, 160, 162, 164 и след., 202
 Панталь 116, 130
 Пералюман 137
 Перменорм 211
 Перматерм 170
 Перменорм 211
 Перминвар 212
 Плакирование алюминиевых сплавов 133
 Платиножелезные сплавы 15, 164, 214
 Платинозолотые сплавы 12, 159, 160, 162, 163
 Платиноиридиевые сплавы 165
 Платинородные сплавы 16, 85, 90, 159, 160, 163
 Платинородные сплавы 165
 Платиносеребряные сплавы 159, 160, 163
 Платинохромовые сплавы 164
 Платиноцинковые сплавы 15, 159, 160
 PMG-бронзы 142
 Правило смешения 42
 Прокатываемый материал 9
 Промежуточное состояние 11, 30, 46, 57, 91, 217
 Ряды твердых растворов 12, 15, 42 и след. 79, 202
 Сверхструктура 80 и след. 91
 Свинец 63
 Свинцовые сплавы 194 и след.
 Сео-процесс 134
 Серебряноалюминиевые сплавы 202, 217
 Серебрянокадмиевые сплавы 17, 156, 157
 Серебряномедные сплавы
 — выделение 19, 31, 55
 — диаграмма состояний 12, 17, 50, 154
 — свойства 31, 59, 66, 154 и след.
 — улучшение 31, 66, 153 и след.
 — и золото 17, 159 и след.
 — и кадмий 17, 156
 — и никель 156, и след.
 — и цинк 17, 156
 Серебрянопалладиевые сплавы 165

Серебряноцинковые сплавы 21, 27, 41,
80, 84, 87, 88, 94, 103, 105, 156,
и след., 202

Силумин 116, 122, 130

Сильмалек 116

Склерон 121

Соляная ванна 124

Сплав AW-15 122

Сплав BS — Зеевассер 137

Сплавы для элементов сопротивления
169

Сплавы Гейслера 86, 215 и след.

Сплав ЕС 124 116

Сплавы Корсона 143

Сплавы Куниаль 146

Сплавы KS — Зеевассер 136

Сплавы RR 120

Сталь

— аустенитная 184

— мартенситная 184

— немагнитная 186, 213

— нержавеющая 188 и след.

— перлитная 184

— устойчивая против истирания 187

— V2A 189

Стандартное серебро (Sterlingsilber) 155

Старение

— искусственное 54, 68, 114

— естественное 54, 68, 114

Стеллит 168

Супердуралюмин 61, 117

Талассаль 136

Твердый раствор внедрения 102

Твердый раствор замещения 78, 102

Телекталь 113

Тепловое расширение 48

Томбазиль 142

Углеродистая сталь (см. железоуглеро-
дистые сплавы)

Ульмаль 116

Ульминиум 118

Хеддур 118

Хлумин 136

Хром 74, 76

Хромовая сталь (см. железохромовые
сплавы)

Хромовые сплавы 205

Хромоникелевая сталь (см. железо-
хромоникелевые сплавы)

Хромоникелевые сплавы (см. никеле-
хромовые и железохромоникелевые
сплавы)

Хромпермаллой 211

Цинковоалюминиевые сплавы 14, 63,
106, 198

Цинковое шприцлитие 14, 63, 106, 198

Цинковокадмиевые сплавы 198

Цинковомедные сплавы 37, 40, 63, 198

Циркон 37, 40, 74, 75

Эвердур 142

Электрон 138, 139

Электропроводность 24, 31, 43, 45, 47,
49, 57, 58, 68, 72, 78, 81 и след., 91

Элинвар 187

Элоксаль-процесс 134

Эрстит 215

Редактор *М. В. Румянцев* Корректор
Л. К. Сейслер Тех. редактор *М. Л. Те-
мерлин*. Изд. № 6 Индекс МЦ-40-5-4(3)
Сдано в набор 22/III—1937 г. Подписано
к печати 3/VII 1937 г. Тираж 5000. Печ.
листов 14 Бум. листов 7. Тип. знаков
в 1 бум. л. 110000 Учетн. авт. л. 18,2.
Формат бумаги 72×105/16 Учетн. № 3148
Уполи, Главлита № Б-9188. Зак. № 1802.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

<i>Стр.</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>	<i>По чьей вине</i>
18	5 сн.	в состоянии равновесия	приближаясь к состоя- нию равновесия	Авт.
34	4 и 3 сн.	(110)... (1120)...	[110]... [1120]...	Ред.
35	16 и 21 св.	(110)... (1120)...	[110]... [1120]...	Ред.
37	19 сверху	ряда	рода	Ред.
88	6 сверху	новых	своих	Авт.
198	13 сн.	под воздействием влажного воздуха, особенно...	при воздействии влаж- ного воздуха на сплав, особенно...	Авт.

Докт. инж. Г. З а к с „Практическое металловедение“ ч. III.